

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/076390 A1(51) 国際特許分類:
C09C 229/66,
C09K 11/06, H05B 33/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02142

(22) 国際出願日: 2003 年 2 月 26 日 (26.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-52396 2002 年 2 月 27 日 (27.02.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): タイ
ホー工業株式会社 (TAIHO INDUSTRIES, CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒108-0074 東京都 港区 高輪 2 丁目 2 1 番
4 4 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 仲矢 忠雄
(NAKAYA, Tadao) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都 文京
区 本郷二丁目 35-16 コータス町 402 号
Tokyo (JP). 小寺 利広 (KODERA, Toshihiro) [JP/JP];
〒252-0812 神奈川県 藤沢市 西俣野 122-1
オンソレイエ 102 号 Kanagawa (JP). 江藤 直伸
(ETO, Naonobu) [JP/JP]; 〒245-0016 神奈川県 横浜市
泉区和泉町 5291 フォンテーヌ ANN 1-103Kanagawa (JP). 山内 隆夫 (YAMAUCHI, Takao) [JP/JP];
〒230-0074 神奈川県 横浜市 鶴見区北寺尾一丁目
13-21 Kanagawa (JP).(74) 代理人: 福村 直樹 (FUKUMURA, Naoki); 〒160-0023
東京都 新宿区 西新宿七丁目 18 番 5 号 中央第 7 西
新宿ビル 401 号 Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI
特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

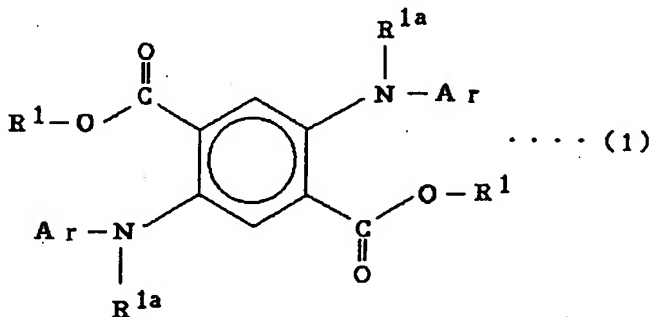
添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

[続葉有]

(54) Title: YELLOW-EMITTING COMPOUNDS, PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF, YELLOW-EMITTING DEVICES AND WHITE-EMITTING DEVICES

(54) 発明の名称: 黄色発光化合物、その製造方法、黄色発光素子及び白色発光素子



(57) Abstract: The invention aims at providing yellow-emitting compounds being novel substances which can emit yellow in spite of their being each a single compound; a process by which the novel yellow-emitting compounds can be easily produced; yellow-emitting devices containing the yellow-emitting compounds; and white-emitting devices containing combinations of the above yellow-emitting compounds and blue-emitting compounds. The invention relates to yellow-emitting compounds represented by the general formula (1), a process for the production thereof, and light-emitting devices made by using the yellow-emitting compounds: (1) wherein Ar is

a substituent represented by the general formula (2), (4) or (5) and the two Ars may be the same or different from each other; R^1 is hydrogen or alkyl having 1 to 5 carbon atoms and the two R^1 s may be the same or different from each other; and R^{1a} is hydrogen or alkyl having 1 to 5 carbon atoms and the two R^{1a} s may be the same or different from each other.

[続葉有]

WO 03/076390 A1

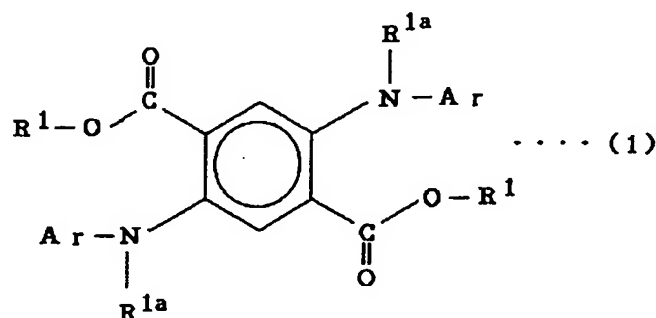


2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

この発明の目的は、単一の化合物でありながら黄色に発光し得る新規物質である黄色発光化合物、そのような新規な黄色発光化合物を簡単に製造することのできる製造方法、単一の前記黄色発光化合物を含有する黄色発光素子及び前記黄色発光化合物と青色発光化合物とを組み合わせることにより白色発光可能な白色発光素子を提供することである。

この発明は、下記式(1)で示される黄色発光化合物、その製造方法、前記黄色発光化合物を有する発光素子である。



(ただし、式(1)におけるArは、式(2)、(4)及び(5)のいずれかで示される置換基であり、二個のArは同一であっても相違していても良い。R¹は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基を示し、二個のR¹は同一であっても相違していても良い。R¹ᵃは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基を示し、二個のR¹ᵃは同一であっても相違していても良い。)

明細書

黄色発光化合物、その製造方法、黄色発光素子及び白色発光素子

技術分野

この発明は、黄色発光化合物、その製造方法、黄色発光素子及び白色発光素子に関し、更に詳しくは、単一の化合物でありながら黄色に発光し得る新規物質である黄色発光化合物、そのような新規な黄色発光化合物を簡単に製造することのできる製造方法、単一の前記黄色発光化合物を含有する黄色発光素子及び前記黄色発光化合物と青色発光化合物とを組み合わせることにより白色発光可能な白色発光素子に関する。

背景技術

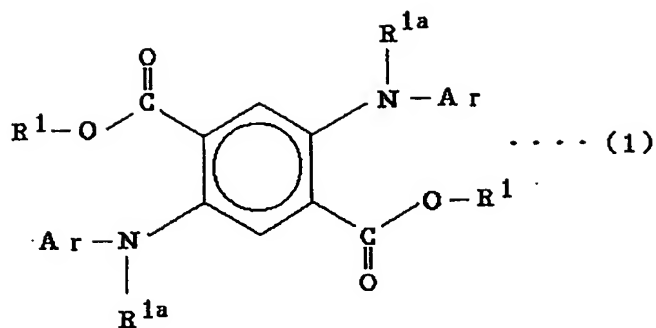
従来、有機電界発光素子（別に有機エレクトロルミネッセンス素子或いは有機EL素子とも称されている。）として種々の有機化合物が提案されている。

しかしながら、黄色発光が可能で、発光輝度が高く、熱及び光等に安定な有機化合物は、未だ開発されていないのが現状である。

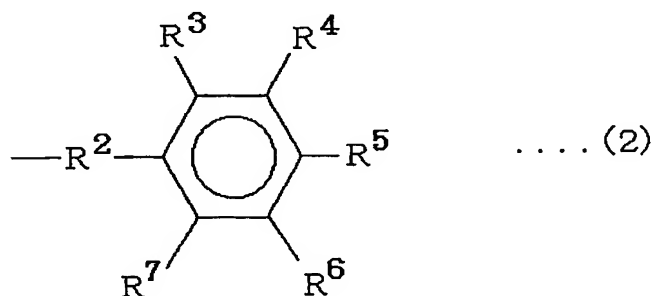
この発明の目的は、高い発光輝度であり、及び／又はCIE色度におけるX座標が0.40～0.55及びY座標が0.40～0.55である黄色発光が可能であり、熱及び光等に安定な有機系の黄色発光化合物、その製造方法およびその有機系黄色発光化合物を使用して黄色に、又は白色に発光する発光素子を提供することにある。

発明の開示

前記課題を解決するためのこの発明は、下記式（1）で示されることを特徴とする黄色発光化合物であり、

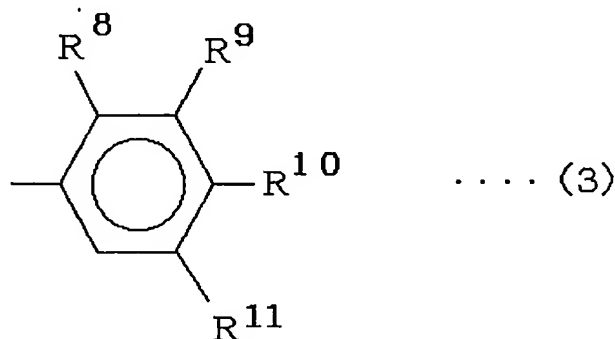


(ただし、式 (1) における Ar は、式 (2)、(4) 及び (5) のいずれかで示される置換基であり、二個の Ar は同一であっても相違していても良い。R¹ は水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基を示し、二個の R¹ は同一であっても相違していても良い。R¹ᵃ は水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基を示し、二個の R¹ᵃ は同一であっても相違していても良い。)



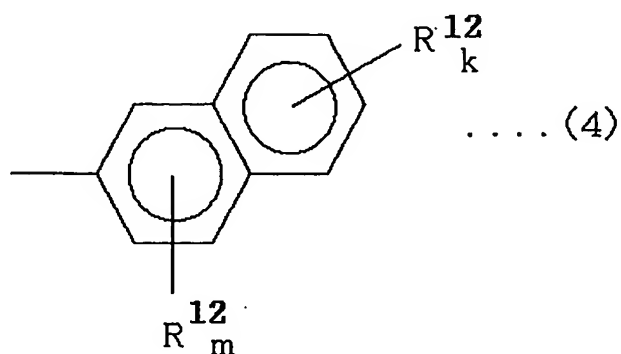
(但し、R² は、単結合又はメチレン基を示す。R³ は、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、アルコキシ基、カルボン酸エステル基、又は R⁴ と共同して形成される $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-$ を示す。R⁴ は、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、アルコキシ基、カルボン酸エステル基、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R³ と共同して形成される

—CF₂—O—CF₂—、又はR⁵と共同して形成される—CF₂—O—CF₂—を示す。R⁵は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、カルボン酸エステル基、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記R⁴と共同して形成される—CF₂—O—CF₂—、又は式(3)で示される基を示す。R⁶は、R⁵が水素原子であるときには水素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、又はカルボン酸エステル基を示し、R⁵が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。R⁷は、R⁶が水素原子であるときには水素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、又はカルボン酸エステル基を示し、R⁶が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。)

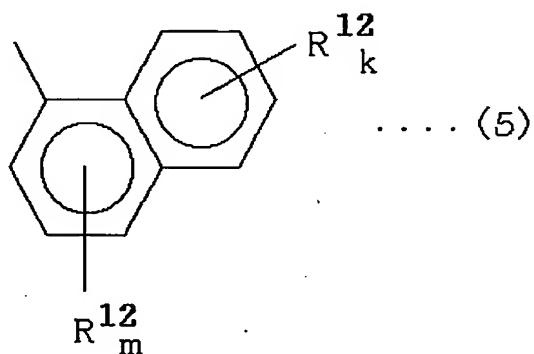


(但し、R⁸は、水素原子、又はR⁹と共同して形成される—CF₂—O—CF₂—を示す。R⁹は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記R⁸と共同して形成される—CF₂—O—CF₂—、又はR¹⁰と共同して形成される—CF₂—O—CF₂—を示す。R¹⁰は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記R⁹と共同して形成される—CF₂—O—CF₂—を示す。R¹¹は、R¹⁰が

水素原子であるときには水素原子又は炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 R^{10} が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。)

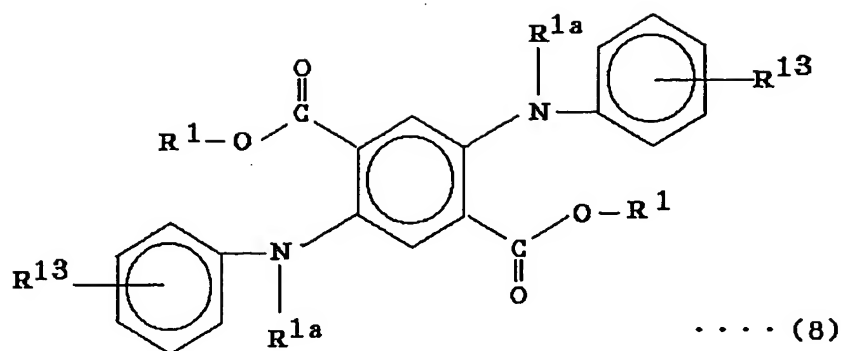


(但し、 R^{12} はフッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。k は 1～4 の整数を示し、m は 1～3 の整数を示す。m と k との合計個数の R^{12} は同一であっても相違していても良い。)



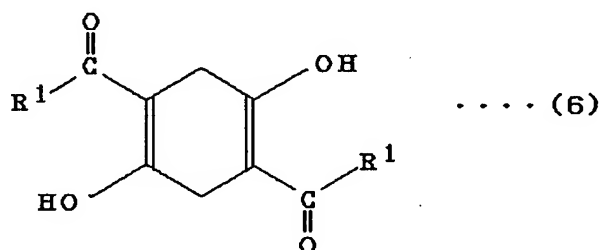
(但し、 R^{12} はフッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。k は 1～4 の整数を示し、m は 1～3 の整数を示す。m と k との合計個数の R^{12} は同一であっても相違していても良い。)

この発明の好適な態様は、式 (8) で示されることを特徴とする黄色発光化合物である。



(ただし、式 (8) における R^1 及び R^{1a} は前記と同じ意味を示す。 R^{13} は水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、アルコキシル基、カルボン酸エステル基、フッ素原子、又は炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。この R^{13} はベンゼン核上に複数個結合していてもよく、複数個の R^{13} は同一であっても相違していてもよい。)

前記課題を解決するための他の手段は、式 (6) で示される記載の 1, 4-ジヒドロキシー-2, 5-ジ(アセトキシカルボニル)ベンゼンと、式 (7) で示される芳香族アミノ化合物とを反応させ、得られる脱水生成物をさらに脱水素することを特徴とする前記 (1) に記載の黄色発光化合物の製造方法である。



(ただし、式 (6) における R^1 は水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基を示し、二個の R^1 は同一であっても相違していても良い。)



(ただし、式(7)におけるAr及びR^{1a}は前記請求項1におけるのと同様である。)

前記課題を解決するためのその他の手段は、一对の電極間に、前記式(1)又は式(8)で示される黄色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする黄色発光素子である。

前記課題を解決するためのさらに他の手段は、一对の電極間に、前記式(1)又は式(8)で示される黄色発光化合物と青色発光化合物とを含有する発光層を設けてなることを特徴とする白色発光素子である。

図面の簡単な説明

図1は、この発明に係る発光素子の一例を示す断面説明図である。

図2は、この発明に係る発光素子の一例を示す断面説明図である。

図3は、この発明に係る発光素子の一例を示す断面説明図である。

図4は、この発明に係る発光素子の一例を示す断面説明図である。

図5は、実施例1における脱水反応で得られた中間体のIRチャートである。

図6は、実施例1における脱水反応で得られた中間体のNMRチャートである。

。

図7は、実施例1における脱水素反応で得られた黄色発光化合物のIRチャートである。

図8は、実施例1における脱水素反応で得られた黄色発光化合物のNMRチャートである。

図9は、実施例2における脱水反応で得られた中間体のIRチャートである。

図10は、実施例2における脱水反応で得られた中間体のNMRチャートである。

図 1 1 は、実施例 2 における脱水素反応で得られた黄色発光化合物の I R チャートである。

図 1 2 は、実施例 2 における脱水素反応で得られた黄色発光化合物の NMR チャートである。

図 1 3 は、実施例 3 における脱水反応で得られた黄色粉体の I R チャートである。

図 1 4 は、実施例 3 における脱水反応で得られた黄色粉体の NMR チャートである。

図 1 5 は、実施例 3 における脱水素反応で得られた黄色発光化合物の I R チャートである。

図 1 6 は、実施例 3 における脱水素反応で得られた黄色発光化合物の NMR チャートである。

図 1 7 は、実施例 4 における脱水反応で得られた黄色粉体の I R チャートである。

図 1 8 は、実施例 4 における脱水反応で得られた黄色粉体の NMR チャートである。

図 1 9 は、実施例 4 における脱水素反応で得られた黄色発光化合物の I R チャートである。

図 2 0 は、実施例 4 における脱水素反応で得られた黄色発光化合物の NMR チャートである。

図 2 1 は、実施例 5 における脱水反応で得られた黄色粉体の I R チャートである。

図 2 2 は、実施例 5 における脱水反応で得られた黄色粉体の NMR チャートである。

図 2 3 は、実施例 5 における脱水素反応で得られた黄色発光化合物の I R チャートである。

図 2 4 は、実施例 5 における脱水素反応で得られた黄色発光化合物の NMR チャートである。

図 2 5 は、実施例 6 における脱水反応で得られた黄色粉体の I R チャートである。

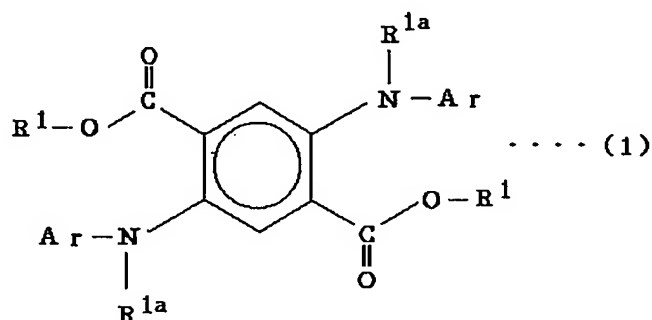
図 2 6 は、実施例 6 における脱水反応で得られた黄色粉体の NMR チャートである。

図 2 7 は、実施例 6 における脱水素反応で得られた黄色発光化合物の I R チャートである。

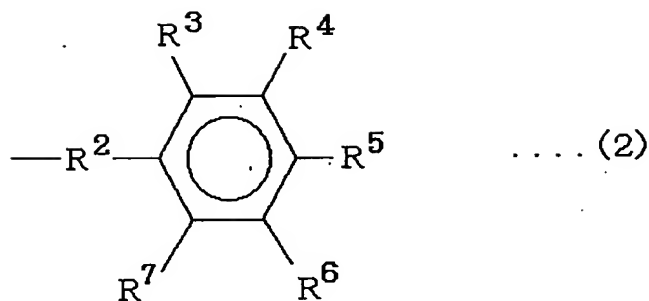
図 2 8 は、実施例 6 における脱水素反応で得られた黄色発光化合物の NMR チャートである。

発明を実施するための最良の形態

この発明に係る黄色発光化合物は式 (1) で示される。



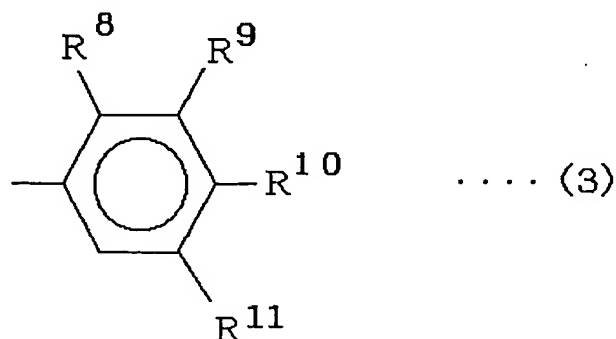
ただし、式 (1) における Ar は、式 (2)、(4) 及び (5) のいずれかで示される置換基であり、二個の Ar は同一であっても相違していても良い。R¹ は水素原子、炭素数 1～5 の、好ましくは炭素数 1～3 のアルキル基を示し、二個の R¹ は同一であっても相違していても良い。R¹ᵃ は水素原子、炭素数 1～5 の、好ましくは炭素数 1～3 のアルキル基を示し、二個の R¹ᵃ は同一であっても相違していても良い。



但し、式 (2) において、 R^2 は、単結合又はメチレン基を示す。 R^3 は、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、アルコキシル基、カルボン酸エステル基、又は R^4 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^4 は、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、アルコキシル基、カルボン酸エステル基、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^3 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R^5 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^5 は、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、アルコキシル基、カルボン酸エステル基、シアノ基、フッ素原子、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^4 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は式 (3) で示される基を示す。 R^6 は、 R^5 が水素原子であるときには水素原子、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、炭素数 1～5 のアルキル基、アルコキシル基、又はカルボン酸エステル基を示し、 R^5 が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。 R^7 は、 R^6 が水素原子であるときには水素原子、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基、炭素数 1～5 のアルキル基、アルコキシル基、又はカルボン酸エステル基を示し、 R^6 が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。

前記 $R^3 \sim R^7$ の少なくとも一つが炭素数 1～5 のアルキル基である場合、そのアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基及びペンチル基等を挙げることができる。好ましいアルキル基は炭素数が 1～3 の低級アルキ

ル基である。前記 $R^3 \sim R^7$ の少なくとも一つがアルコキシル基である場合、そのアルコキシル基として、メトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、ブトキシル基、及びペントキシル基等を挙げることができる。好ましいアルコキシル基は、炭素数が1～3の低級アルコキシル基である。前記 $R^3 \sim R^7$ の少なくとも一つがカルボン酸エステル基である場合にそのカルボン酸エステル基としては、カルボン酸メチルエステル基、カルボン酸エチルエステル基、カルボン酸プロピルエステル基、カルボン酸ブチルエステル基、及びカルボン酸ペンチルエステル基等を挙げることができる。



但し、 R^8 は、水素原子、又は R^9 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^9 は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^8 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R^{10} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^{10} は、水素原子、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^9 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^{11} は、 R^{10} が水素原子であるときには水素原子又は炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 R^{10} が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。

前記 R^4 、 R^5 、 R^9 、及び R^{10} で示される炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基としては、フッ素原子含有メチル基例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、及びモノフルオロメチル基、フッ素原子含有エチル基例えばペンタフルオロエチル基、フッ素原子含有プロピル基例えばヘキサフルオロプロピル基、フッ素原子含有ペンチル基等を挙げることができる。これらの中でも好ましいフッ素原子含有低級アルキル基はフッ素原子含有メチル基である。

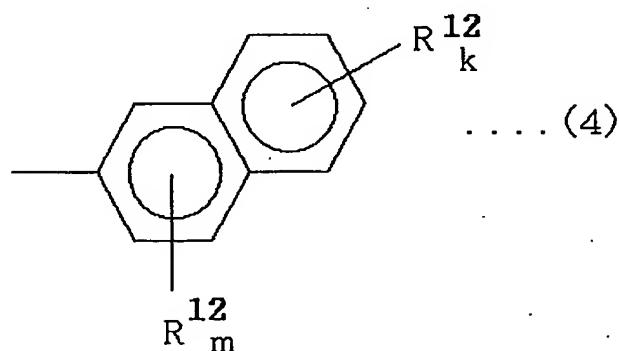
前記式(1)中の A_r において、 R^2 が単結合又はメチレン基である場合に、好適な R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 の組合せ例を、表1に示す。

表1

組合せ例	R^3	R^4	R^5	R^6
1	-H	$-CF_3$	-H	$-CF_3$
2	-H	-F	$-CF_3$	-H
3	-H	$-CF_3$	-F	-H
4	-H	$-CF_3$	-CN	-H
5	-H	-CN	$-CF_3$	-H
6	-H	-F	-CN	-H
7	-H	-CN	-F	-H
8	-H	-F	$-CF_3$	-H
9	$-CF_2-O-CF_2-$		-H	-H
10	-H	$-CF_2-O-CF_2-$		-H
11	-H	式(3)	-H, $-CF_3$, -CN, 又は-H	-H
12	-F	-F	$-CF_3$	-H
13	$-CF_3$	-H	$-CF_3$	-H

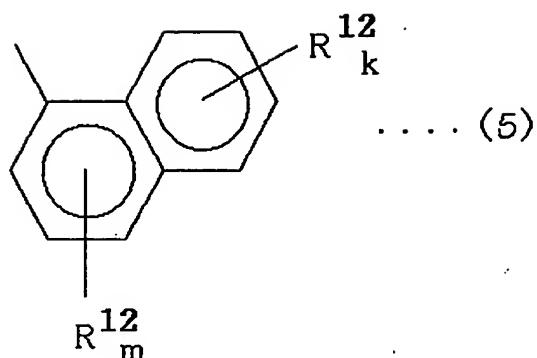
前記表 1 に示される好適例の外に、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、及び 3, 5-ジフルオロフェニル基等のフッ化フェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、及び 3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基等のトリフルオロメチルフェニル基、及び 4-フルオロ-3-トリフルオロメチルフェニル基、6-フルオロ-2-トリフルオロメチルフェニル基等のフルオロトリフルオロメチルフェニル基等を A_r の好適例として挙げる事ができる。

A_r の 1 つは、式 (4) で示される。



但し、 R^{12} はフッ素原子、シアノ基、炭素数 1~5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 k は 1~4 の整数を示し、 m は 1~3 の整数を示す。 m と k との合計個数の R^{12} は同一であっても相違していても良い。

A_r の 1 つは式 (5) で示される。



但し、 R^{12} はフッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 k は 1～4 の整数を示し、 m は 1～3 の整数を示す。 m と k との合計個数の R^{12} は同一であっても相違していても良い。

式 (4) 又は (5) で示されるナフチル基は、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基と言う電子吸引性基を有しているので、黄色発光を容易にする。

ナフチル基に結合する炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基は、式 (2) における炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基と同様である。ナフチル基に結合する炭素数 1～5 のフッ素原子含有低級アルキル基の中でも、トリフルオロメチル基が好適である。

式 (4) で示されるナフチル基の内、1-ナフチル基に関しては、例えば、1 個のトリフルオロメチル基が 2 位、3 位、4 位、5 位、6 位、7 位又は 8 位に結合する (トリフルオロメチル) - 1-ナフチル基、フッ素原子が 2 位、3 位、4 位、5 位、6 位、7 位又は 8 位に結合するフルオロー 1-ナフチル基、2 個のトリフルオロメチル基が 2 位及び 3 位、2 位及び 4 位、2 位及び 5 位、2 位及び 6 位、2 位及び 7 位、2 位及び 8 位、3 位及び 4 位、3 位及び 5 位、3 位及び 6 位、3 位及び 7 位、3 位及び 8 位、4 位及び 5 位、4 位及び 6 位、4 位及び 7 位、

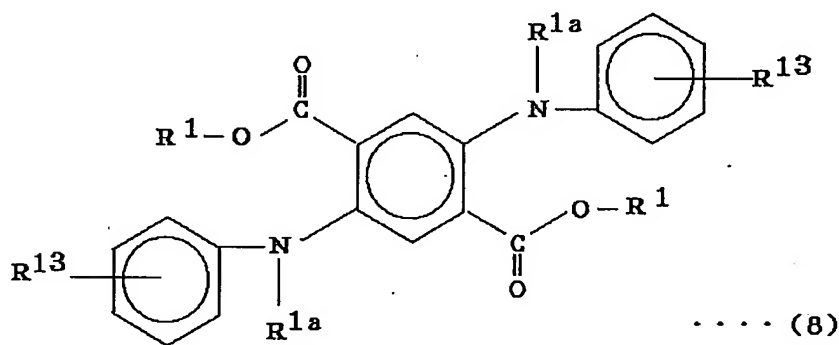
4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するビス（トリフルオロメチル）－1－ナフチル基、2個のフッ素原子が2位及び3位、2位及び4位、2位及び5位、2位及び6位、2位及び7位、2位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するジフルオロー1－ナフチル基、3個のトリフルオロメチル基が2位、3位及び4位、2位、3位及び5位、2位、3位及び6位、2位、3位及び7位、2位、3位及び8位、2位、4位及び5位、2位、4位及び6位、2位、4位及び7位、2位、4位及び8位、2位、5位及び6位、2位、5位及び7位、2位、5位及び8位、2位、6位及び7位、2位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリ（トリフルオロメチル）－1－ナフチル基、3個のフッ素原子が2位、3位及び4位、2位、3位及び5位、2位、3位及び6位、2位、3位及び7位、2位、3位及び8位、2位、4位及び5位、2位、4位及び6位、2位、4位及び7位、2位、4位及び8位、2位、5位及び6位、2位、5位及び7位、2位、5位及び8位、2位、6位及び7位、2位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリフルオロー1－ナフチル基、並

びに 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロ-1-ナフチル基を挙げることができる。

式(5)で示されるナフチル基の内、例えば、1個のトリフルオロメチル基が1位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合する(トリフルオロメチル)-2-ナフチル基、フッ素原子が1位、3位、4位、5位、6位、7位又は8位に結合するフルオロ-2-ナフチル基、2個のトリフルオロメチル基が1位及び3位、1位及び4位、1位及び5位、1位及び6位、1位及び7位、1位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するビス(トリフルオロメチル)-2-ナフチル基、2個のフッ素原子が1位及び3位、1位及び4位、1位及び5位、1位及び6位、1位及び7位、1位及び8位、3位及び4位、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、3位及び8位、4位及び5位、4位及び6位、4位及び7位、4位及び8位、5位及び6位、5位及び7位、5位及び8位、6位及び7位、6位及び8位、又は7位及び8位に結合するジフルオロ-2-ナフチル基、3個のトリフルオロメチル基が1位、3位及び4位、1位、3位及び5位、1位、3位及び6位、1位、3位及び7位、1位、3位及び8位、1位、4位及び5位、1位、4位及び6位、1位、4位及び7位、1位、4位及び8位、1位、5位及び6位、1位、5位及び7位、1位、5位及び8位、1位、6位及び7位、1位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリ(トリフルオロメチル)-2-ナフチル基、3個のフッ素原子が1位、3位及び4位、1位、3位及

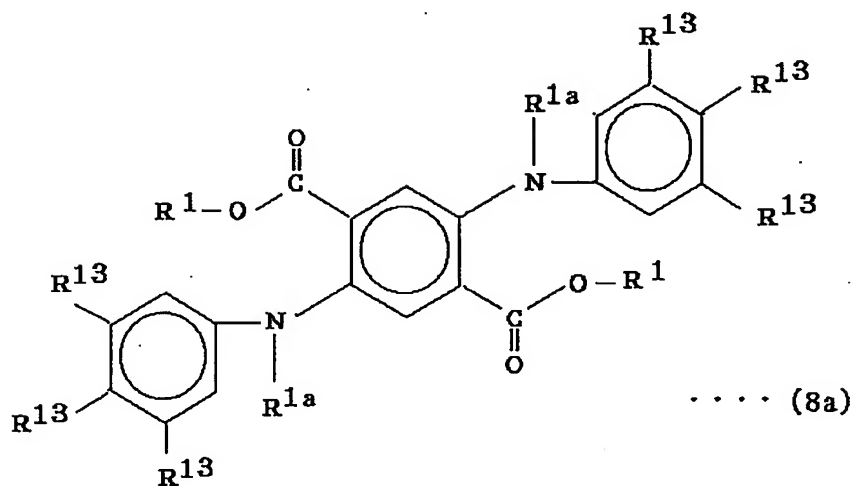
び5位、1位、3位及び6位、1位、3位及び7位、1位、3位及び8位、1位、4位及び5位、1位、4位及び6位、1位、4位及び7位、1位、4位及び8位、1位、5位及び6位、1位、5位及び7位、1位、5位及び8位、1位、6位及び7位、1位、5位及び8位、3位、4位及び5位、3位、4位及び6位、3位、4位及び7位、3位、4位及び8位、3位、5位及び6位、3位、5位及び7位、3位、5位及び8位、3位、6位及び7位、3位、6位及び8位、4位、7位及び8位、4位、5位及び6位、4位、5位及び7位、4位、5位及び8位、4位、6位及び7位、4位、6位及び8位、4位、7位及び8位、5位、6位及び7位、5位、6位及び8位、5位、7位及び8位、並びに6位、7位及び8位に結合するトリフルオロー2-ナフチル基、並びに1, 3, 4, 5, 6, 7, 8-ヘプタフルオロー2-ナフチル基を挙げることができる。

更に好適な黄色発光化合物は、式(8)で示されることができる。



ただし、式(8)における R^1 及び R^{1a} は前記と同じ意味を示す。 R^{13} は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシル基、カルボン酸エステル基、フッ素原子、炭素数1～5の、好ましくは炭素数1～3のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。この R^{13} はベンゼン核上に複数個結合していてもよく、メタ位又はパラ位に結合するのが好ましい。ベンゼン核上に結合する複数個の R^{13} は同一であっても相違していてもよい。

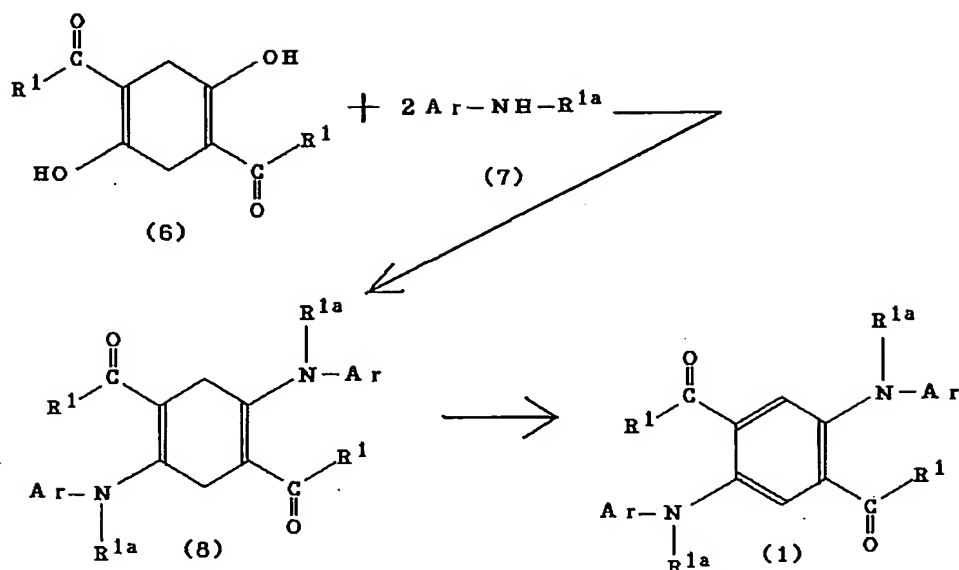
好適な黄色発光化合物は更に式（8a）で示すことができる。



この発明に係る、式（1）で示される構造を有する黄色発光化合物は、アミノ基中の窒素原子が有するローンペア（孤立電子対）電子がカルボニル基中の π 電子に移動するという所謂分子内電荷移動のために共鳴安定化し、深色に発光するものと考えられる。さらにArで示される芳香環にフッ素又はフッ素含有アルキル基、好ましくはフッ素含有アルキル基が結合していると、カルボニル基の電子吸引性とこのフッ素又はフッ素含有アルキル基の電子吸引性との相互作用により黄色発光化合物の発光輝度が上昇するものと考えられる。

式（1）で示される黄色発光化合物は、次のようにして製造することができる。

すなわち、式（9）に示される反応式に従って、式（6）で示される1,4-ジヒドロキシ-2,5-ジ（アセトキシカルボニル）ベンゼンと、式（7）で示される芳香族アミノ化合物とを反応させて式（8）で示される脱水生成物を合成し、得られる脱水生成物をさらに脱水素して式（1）で示される黄色発光化合物が製造される。



前記式 (6) で示される 1, 4-ジヒドロキシ-2, 5-ジ (アルキルカルボニル) ベンゼンと、式 (7) で示される芳香族アミノ化合物とは溶媒中で加熱することにより容易に反応する。該溶媒としては、無水酢酸、酢酸、炭素数が 5 以下である酸無水物、ベンゼン及びトルエン等の芳香族系溶媒、ジオキサン、炭素数が 1～3 である低級アルコール、並びにこれらの混合溶媒を挙げることができる。反応温度は通常 20～100℃である。反応時間は通常 2～24 時間である。反応の終了後には、常法に従って精製操作及び分離操作をすることにより式 (8) で示される脱水生成物を得ることができる。

この脱水生成物の脱水素反応は、例えばジクロロベンゼン、ニトロベンゼン等の極性芳香族溶媒等の溶媒中で行われる。脱水素剤としては例えば硫酸、p-トルエンスルホン酸等が使用される。脱水素反応は例えば 50～350℃に加熱することにより、例えば 1～24 時間で完了する。

脱水素反応後に得られる生成液につき、常法に従って精製操作及び分離操作を行うと、目的とする式 (1) の黄色発光化合物が得られる。

この発明に係る黄色発光化合物は、式（６）で示される１，４－ジヒドロキシ－２，５－ジ（アルキルカルボニル）ベンゼンと、式（７）で示される芳香族アミノ化合物とを脱水反応及び脱水素反応により容易に製造することができるから、この黄色発光化合物の製造方法は工業的な製造方法である。

この発明に係る黄色発光化合物は、発光素子に使用される。この発光素子は、陽極と、黄色発光化合物含有の発光層と、この発光層の表面に形成された陰極とを有して成る構造を有する。この発光素子は、陽極及び陰極の間に、前記黄色発光化合物含有の発光層を有している限り様々のタイプの構造を採用することができる。

この発明に係る黄色発光化合物を利用した黄色発光素子につき、図面を参照しながら説明する。

図１は、一層型有機ＥＬ素子でもある黄色発光素子の断面構造を示す説明図である。図１に示されるように、この黄色発光素子Ａは、透明電極２を形成した基板１上に、発光材料を含有する発光層３及び電極層４をこの順に積層して成る。この黄色発光素子Ａは、その基板が平面状に広がって全体として平面状となった形態を有するのであれば、面状発光照明装置となり、図１における基板１を円筒形に形成して全体として管状となった形態を有するのであれば、蛍光灯と同様の黄色発光可能な管状発光照明装置となる。尚、この管状発光照明装置は、直管状であっても、サークラインと俗に称される蛍光灯のような環状であっても良い。

基板１としては、透明電極２をその表面に形成することができる限り、公知の基板を採用することができる。この基板１として、例えばガラス基板、プラスチックシート、セラミック、表面に絶縁塗料層を形成する等の、表面を絶縁性に加工してなる金属板等を挙げることができる。この基板１が不透明であるときには、この黄色発光素子は、基板１とは反対側に黄色光を照射することができる片面

照明装置である。また、この基板 1 が透明であるときには、黄色発光素子の基板 1 側及びその反対側の面から、黄色光を照射することができる両面照明装置とすることができる。

前記透明電極 2 としては、仕事関数が大きくて透明であり、電圧を印加することにより陽極として作用して前記発光層 3 にホールを注入することができる限り様々の素材を採用することができる。具体的には、透明電極 2 は、ITO、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 等、及びそれらの化合物等の無機透明導電材料、及びポリアニリン等の導電性高分子材料等で形成することができる。

この透明電極 2 は、前記基板 1 上に、化学気相成長法、スプレーパイロリシス、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタ法、イオンビームスパッタ法、イオンプレーティング法、イオンアシスト蒸着法、その他の方法により形成されることができる。

なお、基板が不透明部材で形成されるときには、基板上に形成される電極は透明電極である必要はない。

発光層 3 は、この発明における特定の黄色発光化合物を含有する層である。この発光層 3 は、この発明における特定の黄色発光化合物を高分子中に分散してなる高分子膜として形成することができ、また、前記黄色発光化合物を前記透明電極 2 上に蒸着してなる蒸着膜として形成することができる。

前記高分子膜における高分子としては、ポリビニルカルバゾール、ポリ(3-アルキレンチオフェン)、アリールアミンを含有するポリイミド、ポリフルオレイン、ポリフェニレンビニレン、ポリ- α -メチルスチレン、ビニルカルバゾール/ α -メチルスチレン共重合体等を挙げることができる。これらの中でも好ましいのは、ポリビニルカルバゾールである。

前記高分子膜中における前記黄色発光化合物の含有量は、通常、0.01～2重量%、好ましくは0.05～0.5重量%である。

前記高分子膜の厚みは、通常30～500nm、好ましくは100～300nmである。高分子膜の厚みが薄すぎると発光光量が不足することがあり、高分子膜の厚みが大きすぎると、駆動電圧が高くなりすぎて好ましくないことがあり、また、面状体、管状体、湾曲体、環状体とするときの柔軟性に欠けることがある。

前記高分子膜は、前記高分子とこの発明における黄色発光化合物とを適宜の溶媒に溶解してなる溶液を用いて、塗布法例えばスピンキャスト法、コート法、及びディップ法等により形成することができる。

前記発光層3が蒸着膜であるとき、その蒸着膜の厚みは、発光層における層構成等により相違するが、一般的には0.1～100nmである。蒸着膜の厚みが小さすぎるとき、あるいは大きすぎるときには、前述したのと同様の問題を生じることがある。

前記電極層4は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、MgAg、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることができる。好適な電極層4はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この電極層4は、例えば基板1の上に形成された前記発光層3を含む表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。

塗布法及び蒸着法のいずれを採用して発光層を形成するにしても、電極層と発光層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4, 4'-ビスカルバゾールビフェニル (Cz-TPD) を挙げることができる。また、例えばITO等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えばm-MTDATA (4, 4', 4''-トリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えば酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、黄色発光素子である有機EL素子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができ、発光輝度の向上を達成することができる。

このように黄色発光可能な蛍光化合物を発光層に含有するところの、図1に示される黄色発光素子は、透明電極2及び電極層4に電流を通電すると、黄色に発光する。

発光は、前記透明電極2と前記電極層4との間に電界が印加されると、電極層4側から電子が注入され、透明電極2から正孔が注入され、更に電子が発光層3において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

図1に示される黄色発光素子Aは、その全体形状を大面積の平面形状にすると、例えば壁面、あるいは天井に装着して、大面積壁面黄色発光素子、あるいは大面積天井面黄色発光素子とすることができる。つまり、この黄色発光素子は、従来の蛍光灯のような線光源あるいは電球と言った点光源に代えて面光源として利用されることができる。特に、居住のための室内、事務用の室内、車両室内等の壁面、天井面、あるいは床面をこの黄色発光素子により面光源として発光ないし照明することができる。さらに、この黄色発光素子Aをコンピュータにおける表

示画面、携帯電話における表示画面、金銭登録機における数字表示画面等のバックライトに使用することができる。その他、この黄色発光素子Aは、直接照明、間接照明等の様々の光源として使用されることができ、また、夜間に発光させることができ、視認性が良好である広告装置、道路標識装置、及び発光掲示板、更には自動車等の車両におけるブレーキランプ等の光源に使用されることもできる。しかも、この黄色発光素子Aは、特定の化学構造を有する黄色発光化合物を発光層に有するので、発光寿命が長い。したがって、この黄色発光素子Aにより発光が長寿命である光源とすることができる。

また、この黄色発光素子Aを、筒状に形成された基板1と、その基板1の内面側に透明電極2、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる管状発光体とすることができる。この黄色発光素子Aは、水銀を使用していないので、従来の水銀を使用する蛍光灯に代替して環境に優しい光源とすることができる。

次にこの発明に係る黄色発光素子の第2の例を図に示す。図2は多層型有機EL素子である黄色発光素子の断面を示す説明図である。

図2に示すように、この黄色発光素子Bは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3a、3b、電子輸送層6及び電極層4をこの順に積層してなる。

基板1、透明電極2、及び電極層4については、図1に示された黄色発光素子Aにおけるのと、同様である。

図2に示される黄色発光素子Bにおける発光層は発光層3a及び発光層3bよりなり、発光層3aはこの発明における黄色発光化合物の蒸着膜である。発光層3bは、ホスト色素であるDPVBiを含有する層である。

前記ホール輸送層 5 に含まれるホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えば N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (m - トリル) - ベンジジン (TPD)、及び α - NPD 等、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 π 電子系スターバースト正孔輸送物質等を挙げることができる。

前記電子輸送層 6 に含まれる電子輸送物質としては、前記電子輸送性物質としては、例えば、2 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4 - ビフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体及び 2, 5 - ビス (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、並びに 2, 5 - ビス (5' - tert - ブチル - 2' - ベンゾキサゾリル) チオフェン等を挙げることができる。また、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯体 (Alq3)、ベンゾキノリノールベリリウム錯体 (Bebq2) 等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

図 2 における黄色発光素子 B では、電子輸送層 6 は Alq3 を含有する。

各層の厚みは、従来から公知の多層型有機 EL 素子におけるのと同様である。

図 2 に示される黄色発光素子 B は、図 1 に示される黄色発光素子 A と同様に作用し、発光する。したがって、図 2 に示される黄色発光素子 B は、図 1 に示される黄色発光素子 A と同様の用途を有する。

図 3 に、この発明に係る黄色発光素子の第 3 の例を示す。図 3 は、多層型有機 EL 素子である黄色発光素子の断面を示す説明図である。

図 3 に示される黄色発光素子 C は、基板 1 の表面に、透明電極 2、ホール輸送層 5、発光層 3、電子輸送層 8 及び電極層 4 をこの順に積層してなる。

この図 3 に示す黄色発光素子 C は前記黄色発光素子 B と同様である。

図 4 に黄色発光素子の他の例を示す。この図 4 に示す黄色発光素子 D は、基板 1、電極 2、ホール輸送層 5、発光層 3 及び電極層 4 をこの順に積層してなる。

前記図 1 ～ 4 に示される黄色発光素子の外に、基板上に形成された透明電極である陽極と電極層である陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における黄色発光化合物含有の電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機低分子発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明における黄色発光化合物及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における黄色発光化合物と電子輸送性物質とを共蒸着してなる電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明における黄色発光化合物及びホスト色素とを含有する電子輸送性発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型有機発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、この発明における黄色発光化合物含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。

この発光素子における電子輸送性発光層は、通常の場合、50～80%のポリビニルカルバゾール（PVK）と、電子輸送性発光剤 5～40%と、この発明に係る黄色発光化合物 0.01～20%（重量）とで形成されていると、白色発光が高輝度で起こる。

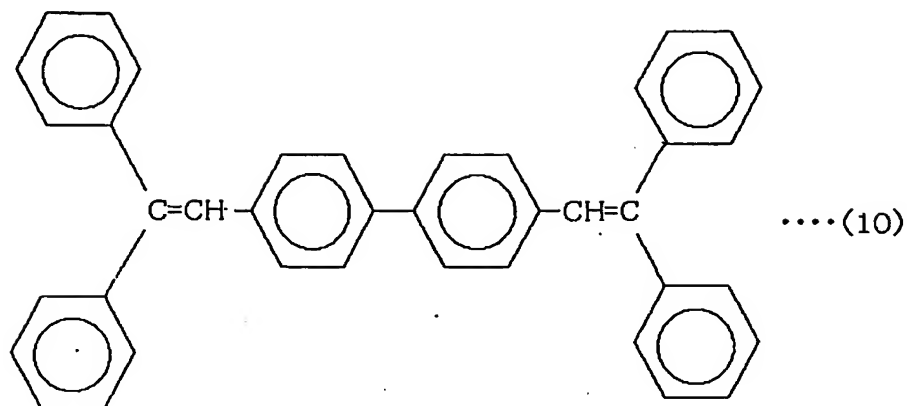
また、前記発光層中には、増感剤としてルブレンが含有されているのが好ましく、特に、ルブレンと Alq3 とが含有されているのが好ましい。

この発明に係る黄色発光化合物を利用した黄色発光素子は、例えば一般に直流駆動型の有機EL素子として使用することができ、また、パルス駆動型の有機EL素子及び交流駆動型の有機EL素子としても使用することができる。

更にまた、前記黄色発光素子において黄色発光化合物に代えてこの発明に係る黄色発光化合物と青色発光化合物とを採用することにより白色発光素子が形成される。

この発明に係る発光素子における発光層に発光物質として前記黄色発光化合物しか含まれていないのであれば、その発光層は黄色に発光する。この発光層に、式(1)で示される黄色発光化合物と、青色発光化合物とが含まれていると、この発光層は白色に発光する。

前記青色発光化合物としては、ジフェニルビニルピフェノール系青色発光化合物、スチルベン系青色発光化合物等を挙げることができる。好適なジフェニルビニルピフェノール系青色発光化合物としては、一般式(10)で示されるDPVB_i等を挙げることができる。



この発明に係る発光素子を白色に発光させるには、発光層における黄色発光化合物と青色発光化合物との配合割合は、通常、重量比で、5～200：10～100：50～20000であり、好ましくは10～100：50～500：100～10000である。

黄色に発光する発光素子及び白色に発光する発光素子は、蛍光灯等の照明装置、表示装置等に利用することができる。

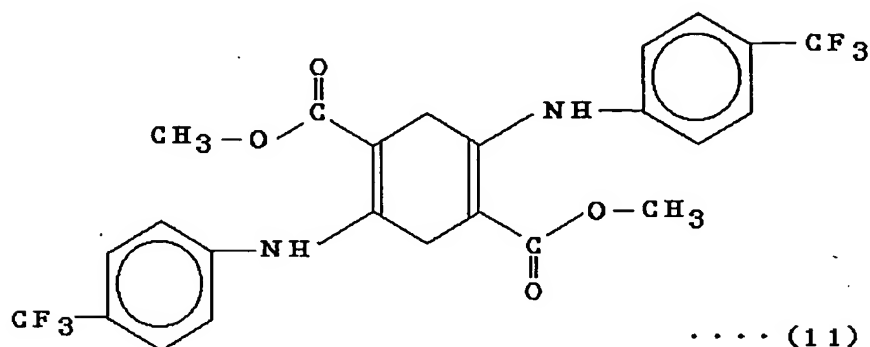
実施例

(実施例1)

1. 脱水反応

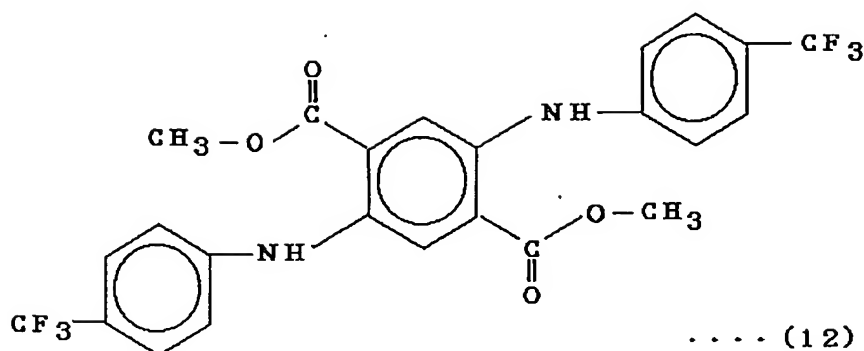
1,000mlの三口丸底フラスコに、4-(トリフルオロメチル)アニリン10g、ジメチルー1,4-シクロヘキサジオン-2,5-ジカルボキシレート6.4g、エタノール120ml、及び酢酸120mlを仕込んだ。このフラスコの内容物をシリコンバスで80℃にまで加熱し、その温度下で8時間攪拌し、反応を行った。その後、内容物を冷却し、内容物をヌッチェで濾過し、得られた固体を酢酸エチル及びメタノールで洗浄した。洗浄後の固体を乾燥して黄色の粉

体を得た。この粉体のIRチャート及びNMRチャートをそれぞれ図5及び図6に示した。このIRチャート及びNMRチャートから、この黄色粉体は、式(11)で示される構造を有することが確認された。



2. 脱水素反応

前記脱水反応で得られた黄色粉体0.3gを500mlの三口丸底フラスコに入れ、オージクロロベンゼン200ml及び濃硫酸0.02gを更に仕込んだ。このフラスコの内容物をシリコンバスで150℃にまで加熱し、その温度で内容物を5時間攪拌し、反応を行った。その後に、フラスコの内容物を冷却し、その内容物をエバポレータで濃縮した。濃縮物をメタノールで洗浄し、黄色の固体を得た。この黄色固体を昇華精製した。精製した黄色固体のIRチャート及びNMRチャートを図7及び図8に示した。これらの結果から、この黄色固体が式(12)の構造を有することが、確認された。



3. 発光素子

<発光特性1>

ITO基板（50×50mm、三容真空工業（株）製）をアセトンで10分間かけて超音波洗浄した後に2-プロパノールで10分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、フォト・サーフェス・プロセッサ（セン特殊光源（株）製、波長254nm）で5分間UVを照射してITO基板の洗浄を行った。

洗浄されたITO基板を真空蒸着装置（大亜真空技研（株）、UDS-M2-46型）にセットし、 4×10^{-6} torr以下の減圧下に、 α -NPD層44nm、前記黄色発光化合物（式（12））2.6%をAlq3中にドーピングした層41nmを積層し、最後にアルミ合金製電極（Al:Li=99:1重量比、（株）高純度化学研究所製）を150nmの厚みに蒸着して、図1に示される積層構造の黄色発光素子を製造した。なお、前記黄色発光化合物の蒸着層とDPVBi層とで図1における発光層3が形成されている。

この黄色発光素子につき、（株）トプコン製のBM-7 Fastで徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧14V及び電流46.4mAで輝度が73,900Cd/m²、色度Xが0.41及び色度Yが0.57の結果が得られた。

<発光特性 2>

5 ml のメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール 70 mg、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (BND) 29.7 mg、及び前記式 (12) で示される黄色粉体 0.3 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるように黄色発光化合物含有溶液を調製した。この黄色発光化合物含有溶液は、超音波洗浄器 ((株) エスエヌディ製、US-2) で超音波を 20 分間照射することにより、十分に均一なものにされた。ITO 基板 (50 × 50 mm、ITO 透明電極の厚み 200 μm、三容真空工業 (株) 製) をアセトンで 10 分間超音波洗浄した後に 2-プロパノールで 10 分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、前記したフォト・フェイス・プロセッサ (波長 254 nm) で 5 分間 UV を照射して洗浄した。スピスコータ (ミカサ (株) 製、1H-D7) を用いて洗浄乾燥の終了した ITO 基板に、調製しておいた前記黄色発光化合物含有溶液を滴下し、回転数 1,500 rpm、回転時間 3 秒にてスピスコートして乾燥厚が 100 μm となるように製膜した。製膜した基板を、50℃の恒温槽中で 30 分乾燥させた後に、真空蒸着装置 (大亜真空技研 (株) 製、VDS-M2-46 型) でアルミ合金 (Al : Li = 99 : 1 重量比、(株) 高純度化学研究所製) 電極を、 4×10^{-6} Torr で約 150 nm の厚みに蒸着し、図 2 に示される構造の黄色発光素子を製作した。

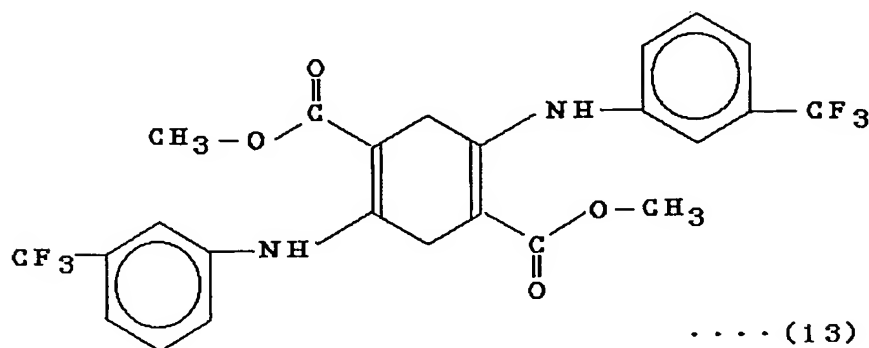
この黄色発光素子は、(株) トプコン製の BM-7 Fast で徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧 17 V 及び電流 20.04 mA で輝度が $4,266 \text{ Cd/m}^2$ 、色度 X が 0.41 及び色度 Y が 0.55 の結果が得られた。

(実施例 2)

1. 脱水反応

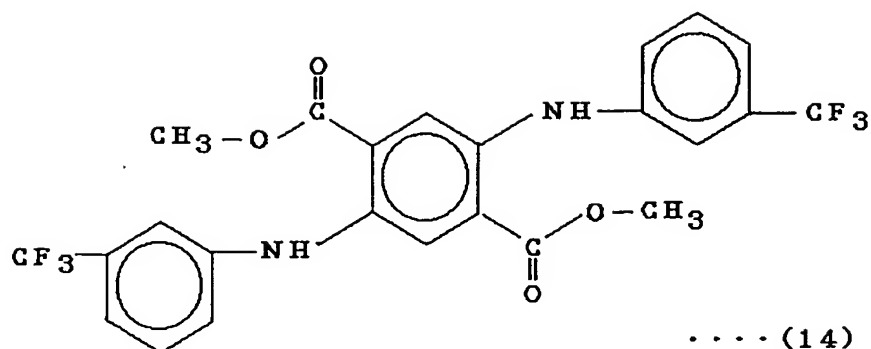
1,000 ml の三口丸底フラスコに、3-(トリフルオロメチル) アニリン

25 g、ジメチル-1, 4-シクロヘキサジオン-2, 5-ジカルボキシレート 16 g、エタノール 250 ml、及び酢酸 250 ml を仕込んだ。このフラスコの内容物をシリコンバスで 100℃ にまで加熱し、その温度下で 8 時間攪拌し、反応を行った。その後、内容物を冷却し、内容物をヌッチェで濾過し、得られた固体を酢酸エチル及びメタノールで洗浄した。洗浄後の固体を乾燥して黄色の粉体を得た。この粉体の IR チャート及び NMR チャートをそれぞれ図 9 及び図 10 に示した。この IR チャート及び NMR チャートから、この黄色粉体は、式 (13) で示される構造を有することが確認された。



2. 脱水素反応

前記脱水反応で得られた黄色粉体 13 g を 1,000 ml の三口丸底フラスコに入れ、o-ジクロロベンゼン 500 ml 及び濃硫酸 0.7 g を更に仕込んだ。このフラスコの内容物をシリコンバスで 150℃ にまで加熱し、その温度で内容物を 5 時間攪拌し、反応を行った。その後に、フラスコの内容物を冷却し、その内容物をエバポレータで濃縮した。濃縮物をメタノールで洗浄し、黄色の固体を得た。この黄色固体を昇華精製した。精製した黄色固体の IR チャート及び NMR チャートを図 11 及び図 12 に示した。これらの結果から、この黄色固体が式 (14) の構造を有することが、確認された。



3. 発光素子

<発光特性1>

5 ml のメスフラスコに、ポリビニルカルバゾール 70 mg、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (NBD) 29.7 mg、及び前記式 (14) で示される黄色粉体 0.3 mg を秤量し、ジクロロエタンを加えて 5 ml になるように黄色発光化合物含有溶液を調製した。この黄色発光化合物含有溶液は、超音波洗浄器 ((株) エスエヌディ製、US-2) で超音波を 20 分間照射することにより、十分に均一なものにされた。ITO 基板 (50 × 50 mm、ITO 透明電極の厚み 200 μm、三容真空工業 (株) 製) をアセトンで 10 分間超音波洗浄した後に 2-プロパノールで 10 分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後に、前記したフォト・フェイス・プロセッサ (波長 254 nm) で 5 分間 UV を照射して洗浄した。スピコート (ミカサ (株) 製、1H-D7) を用いて洗浄乾燥の終了した ITO 基板に、調製しておいた前記白色発光化合物含有溶液を滴下し、回転数 1, 500 rpm、回転時間 3 秒にてスピコートして乾燥厚が 100 μm となるように製膜した。製膜した基板を、50℃の恒温槽中で 30 分乾燥させた後に、真空蒸着装置 (大亜真空技研 (株) 製、VDS-M2-46 型) でアルミ合金 (Al:Li=99:1 重量比、(株) 高純度化学研究所製) 電極を、 4×10^{-6} Torr で約 150 nm の厚みに蒸着し、図 1 に示される構造の黄色発光素子を製作した。

この黄色発光素子は、(株) トプコン製の BM-7 Fast で徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した。その結果、電圧 21 V 及び電流 28.71 mA で輝度が $2,188 \text{ Cd/m}^2$ 、色度 X が 0.42 及び色度 Y が 0.46 の結果が得られた。

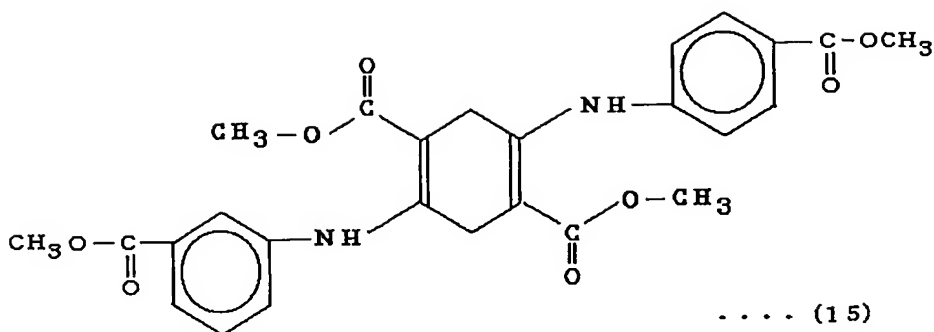
(比較例 1)

黄色粉体 0.3 mg の代わりにルブレノ 0.3 を使用する外は前記実施例 1 における発光特性と同様にして黄色発光素子を作成し、前記実施例 1 と同様にしてその発光特性を調べた。その結果、電圧 20.00 V 及び電流 30.35 mA で輝度が $1,295 \text{ Cd/m}^2$ 、色度 X が 0.43 及び色度 Y が 0.48 の結果が得られた。

(実施例 3)

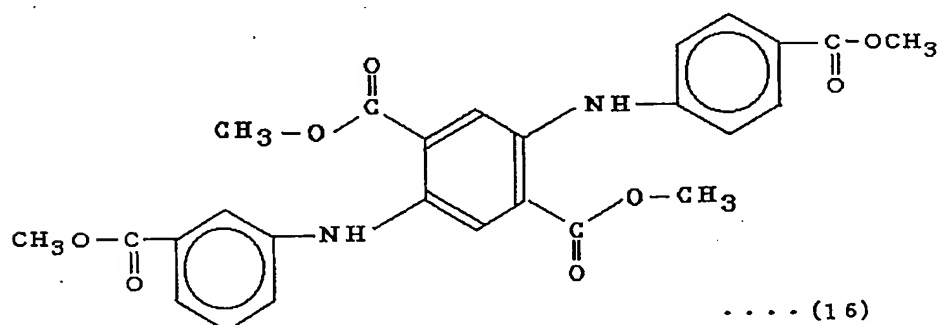
1. 脱水反応

1000 ml の三口丸底フラスコに、4-アミノ安息香酸メチルエステル 25 グラム、ジメチルー 1, 4-シクロヘキサノン-2, 5-ジカルボキシレート 17.2 g、エタノール 250 ml、及び酢酸 250 ml を仕込んだ。このフラスコの内容物をシリコンバスで 115℃ に加熱し、その温度下で 20 時間攪拌し、反応を行った。その後、内容物を冷却し、内容物をガラスフィルターで濾過し、得られた固体をメタノール、酢酸エチル及び石油エーテルで洗浄した。洗浄後の固体を乾燥して黄色の粉体を得た。この粉体の融点は 256℃ であり、IR チャート及び NMR チャートを図 13 及び図 14 に示した。この IR チャート及び NMR チャートから、この黄色粉体は式 (15) で示される構造を有することが確認された。



2. 脱水素反応

前記脱水反応で得られた黄色粉末 20 g を 1000 ml の三口丸底フラスコに入れ、*o*-ジクロロベンゼン 500 ml 及び濃硫酸 0.9 g を更に仕込んだ。このフラスコの内容物をシリコンバスで 160℃ にまで加熱し、その温度で内容物を 1 時間攪拌し、反応を行った。その後に、フラスコの内容物を冷却し、その内容物をエバポレータで濃縮した。濃縮物をメタノール及び石油エーテルで洗浄し、黄色の固体を得た。この固体の融点は 254℃ であった。この黄色固体を昇華精製した。精製した黄色固体の IR チャート及び NMR チャートを図 15 及び図 16 に示した。この結果から、この黄色固体が式 (16) の構造を有することが、確認された。



<発光特性>

ITO 基板 (50×50 mm、三容真空工業(株)製) をアセトンで 10 分間かけ

て超音波洗浄した後に2-プロパノールで10分間超音波洗浄し、窒素でブローして乾燥させた。その後、フォト・サーフェス・プロセッサ（セン特殊光源（製、波長254nm）で5分間UVを照射してITO基板の洗浄を行った。

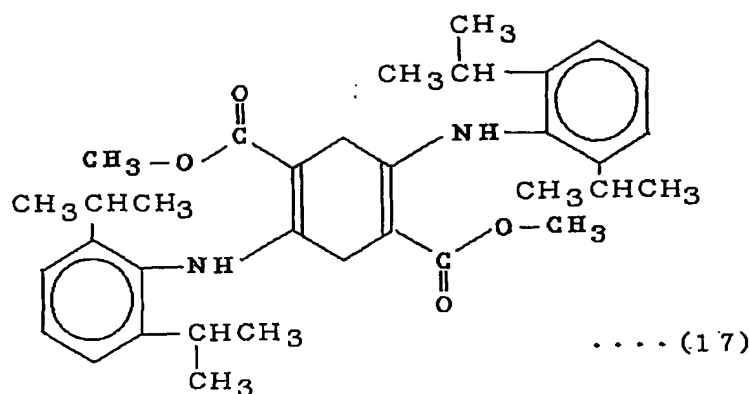
洗浄されたITO基板を真空蒸着装置（大亜真空技術（株）、UDS-M2-46型）にセットし、 4×10^{-6} torr以下の減圧下に、 α -NPD層44nm、前記式（16）で示される黄色発光化合物をAlq3中に適宜濃度ドーピングしてなる層20nmを積層し、更にAlq3層を20nm積層し、最後にアルミ合金製電極（Al:Li=99:1重量比、（株）高純度化学研究所製）を150nmの厚みに蒸着して、図1に示される積層構造の黄色発光素子を製造した。なお、前記黄色発光化合物の蒸着層とDPVB層とで図1における発光層3が形成されている。

この黄色発光素子につき、（株）トプコン製のBM-7Fastで徐々に電圧を上げながら輝度及び色度を測定した結果を表2に示した。

（実施例4）

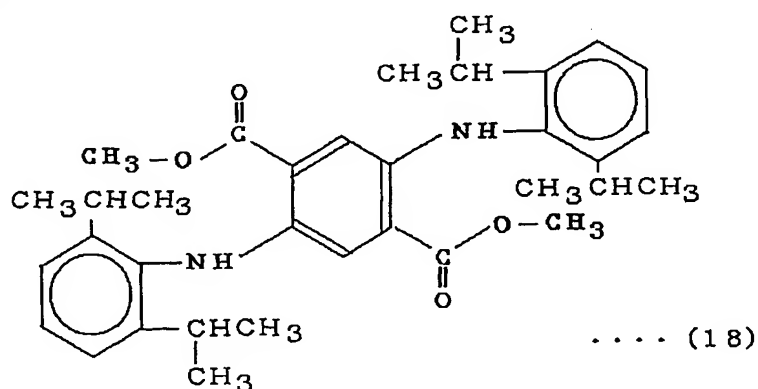
1. 脱水反応

1000mlの三口丸底フラスコに、2,6-ジイソプロピルアニリン40g、ジメチルルー1,4-シクロヘキサノン-2,5-ジカルボキシレート23.4g、エタノール250ml、及び酢酸250mlを仕込んだ。このフラスコの内容物をシリコンバスで115℃に加熱し、その温度下で26時間攪拌し、反応を行った。その後、内容物を冷却し、内容物をガラスフィルターで濾過し、得られた固体をメタノール、酢酸エチル及び石油エーテルで洗浄した。洗浄後の固体を乾燥して黄色の粉体を得た。この粉体の融点は236℃であり、IRチャート及びNMRチャートを図17及び図18に示した。このIRチャート及びNMRチャートから、この黄色粉体は式（17）で示される構造を有することが確認された。



2. 脱水素反応

前記脱水反応で得られた黄色粉末 20 g を 1000 ml の三口丸底フラスコに入れ、*o*-ジクロロベンゼン 500 ml 及び濃硫酸 0.9 g を更に仕込んだ。このフラスコの内容物をシリコンバスで 160℃ にまで加熱し、その温度で内容物を 1 時間攪拌し、反応を行った。その後に、フラスコの内容物を冷却し、その内容物をエバポレータで濃縮した。濃縮物をメタノール及び石油エーテルで洗浄し、橙色の固体を得た。この固体の融点は 245℃ であった。この橙色固体を昇華精製した。精製した橙色固体の IR チャート及び NMR チャートを図 19 及び図 20 に示した。この結果から、この橙色固体が式 (18) の構造を有することが、確認された。



<発光特性>

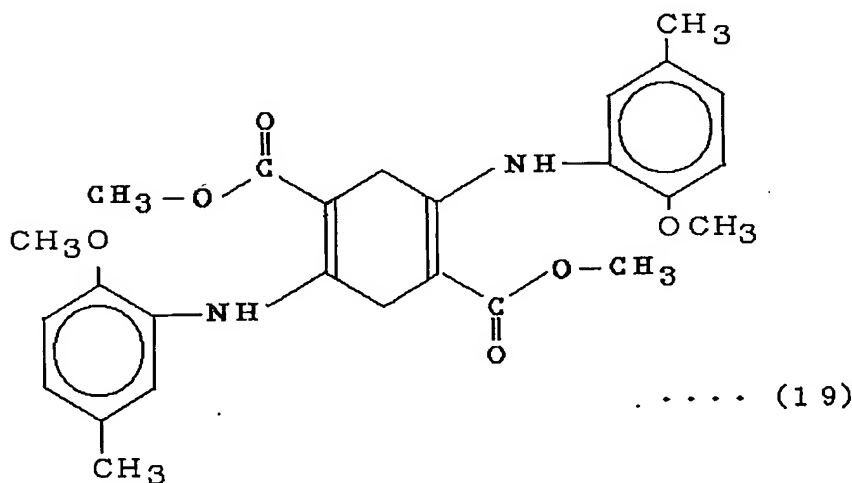
前記式 (16) で示される黄色発光化合物に代えて式 (18) で示される黄色

発光化合物を使用した外は前記実施例 3 におけるのと同様にして発光特性を調べた。その結果を表 2 に示した。

(実施例 5)

1. 脱水反応

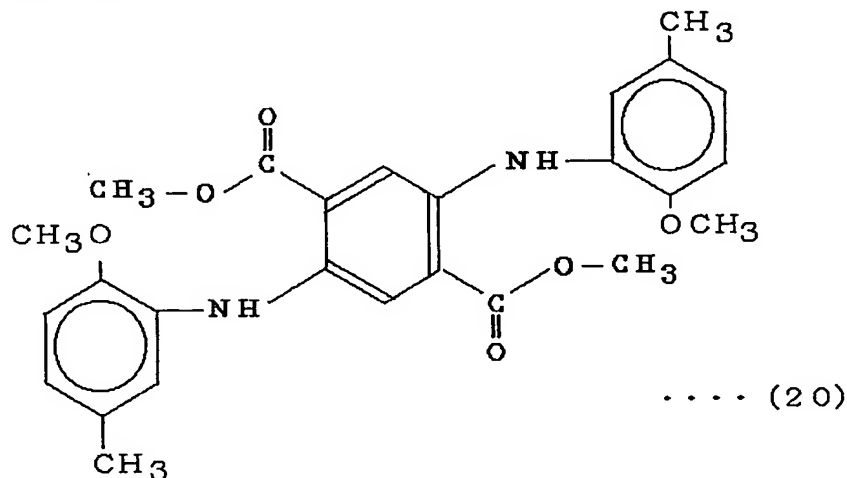
1000 ml の三口丸底フラスコに、2-メトキシ-5-メチルアニリン 25 g、ジメチル-1,4-シクロヘキサノン-2,5-ジカルボキシレート 18.9 g、エタノール 250 ml、及び酢酸 250 ml を仕込んだ。このフラスコの内容物をシリコンバスで 115℃ に加熱し、その温度下で 3 時間攪拌し、反応を行った。その後、内容物を冷却し、内容物をガラスフィルターで濾過し、得られた固体をメタノール、酢酸エチル及び石油エーテルで洗浄した。洗浄後の固体を乾燥して黄橙色の粉体を得た。この粉体の融点は 229℃ であり、IR チャート及び NMR チャートを図 21 及び図 22 に示した。この IR チャート及び NMR チャートから、この黄色粉体は式 (19) で示される構造を有することが確認された。



2. 脱水素反応

前記脱水反応で得られた黄橙色粉体 20 g を 1000 ml の三口丸底フラスコに入れ、o-ジクロロベンゼン 500 ml 及び濃硫酸 0.9 g を更に仕込んだ。

このフラスコの内容物をシリコンバスで160℃にまで加熱し、その温度で内容物を1時間攪拌し、反応を行った。その後に、フラスコの内容物を冷却し、その内容物をエバポレーターで濃縮した。濃縮物をメタノール及び石油エーテルで洗浄し、橙色の固体を得た。この固体の融点は201℃であった。この橙色固体を昇華精製した。精製した橙色固体のIRチャート及びNMRチャートを図23及び図24に示した。この結果から、この橙色固体が式(20)の構造を有することが、確認された。



<発光特性>

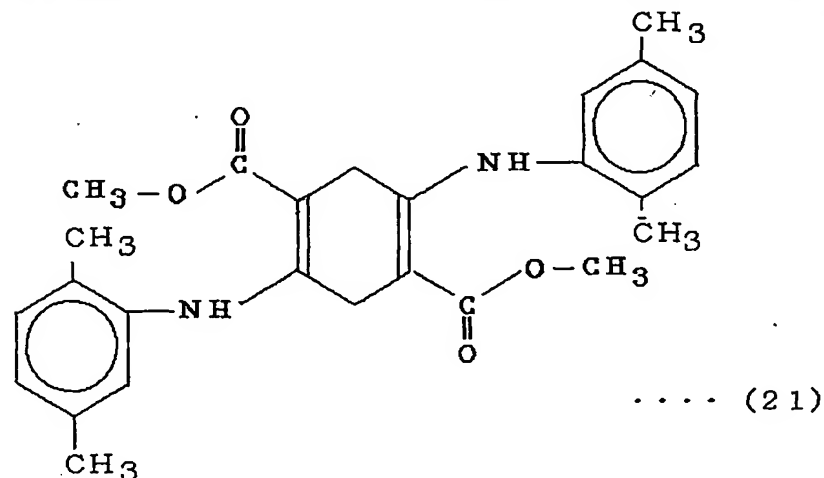
前記式(18)で示される黄色発光化合物に代えて式(20)で示される黄色発光化合物を使用した外は前記実施例3におけるのと同様にして発光特性を調べた。その結果を表2に示した。

(実施例6)

1. 脱水素反応

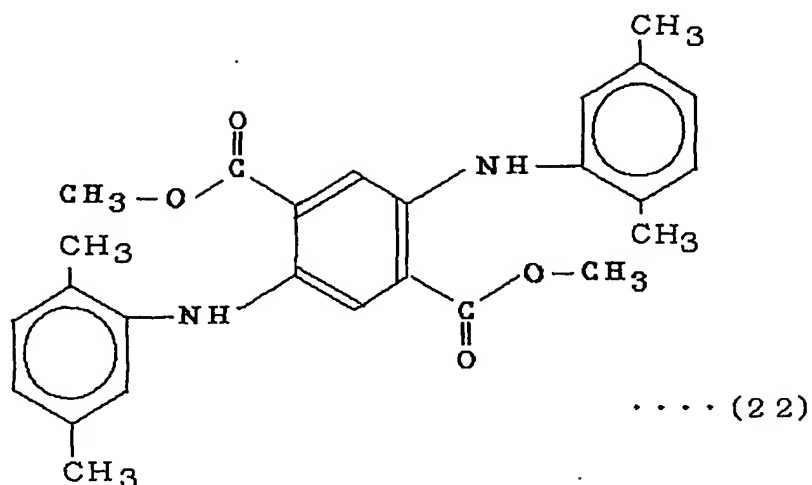
1000mlの三口丸底フラスコに、2,5-ジメチルアニリン25g、ジメチルー1,4-シクロヘキサノン-2,5-ジカルボキシレート18.9g、エタノール250ml、及び酢酸250mlを仕込んだ。このフラスコの内容物をシリコンバスで115℃に加熱し、その温度下で3時間攪拌し、反応を行った。その後、内容物を冷却し、内容物をガラスフィルターで濾過し、得られた固体を

メタノール、酢酸エチル及び石油エーテルで洗浄した。洗浄後の固体を乾燥して黄橙色の粉体を得た。この粉体の融点は229℃であり、IRチャート及びNMRチャートを図25及び図26に示した。このIRチャート及びNMRチャートから、この黄色粉体は式(21)で示される構造を有することが、確認された。



2. 脱水素反応

前記脱水反応で得られた黄橙色粉体20gを1000mlの三口丸底フラスコに入れ、オージクロロベンゼン500ml及び濃硫酸0.9gを更に仕込んだ。このフラスコの内容物をシリコンバスで160℃にまで加熱し、その温度で内容物を1時間攪拌し、反応を行った。その後に、フラスコの内容物を冷却し、その内容物をエバポレーターで濃縮した。濃縮物をメタノール及び石油エーテルで洗浄し、橙色の固体を得た。この固体の融点は255℃であった。この橙色固体を昇華精製した。精製した橙色固体のIRチャート及びNMRチャートを図27及び図28に示した。この結果から、この橙色固体が式(22)の構造を有することが、確認された。



<発光特性>

前記式(20)で示される黄色発光化合物に代えて式(22)で示される黄色発光化合物を使用した外は前記実施例3におけるのと同様にして発光特性を調べた。その結果を表2に示した。

表2

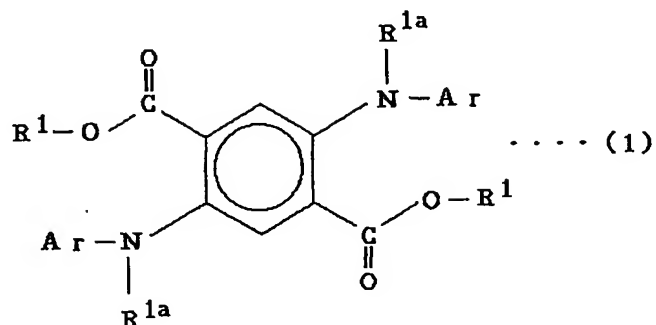
	式(16)	式(18)	式(20)	式(22)
電圧 (V)	18	17	15	13
電流 (mA)	14.8	51.1	36.6	46.7
輝度 C d / m ²	83700	7 3300	69600	76500
色度X	0.43	0.46	0.45	0.52
色度Y	0.55	0.50	0.46	0.47
発光化合物濃度 (%)	2.4	2.0	2.5	2.7

産業上の利用性

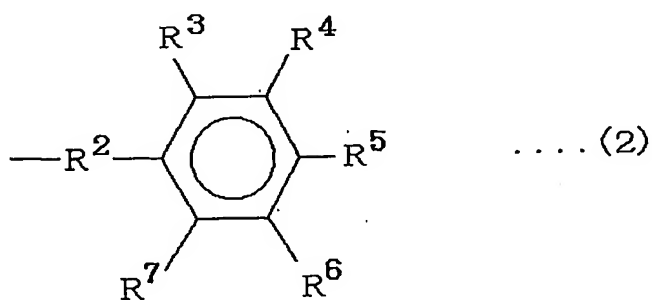
この発明によると、輝度が大きく鮮やかな黄色に発光可能な新規物質である黄色発光化合物を提供することができ、また、それを工業的に製造することのできる簡単な製造方法を提供することができ、さらに、その黄色発光化合物を用いた簡単な構造の黄色発光素子を提供することができる。

請求の範囲

1. 下記式(1)で示されることを特徴とする黄色発光化合物。

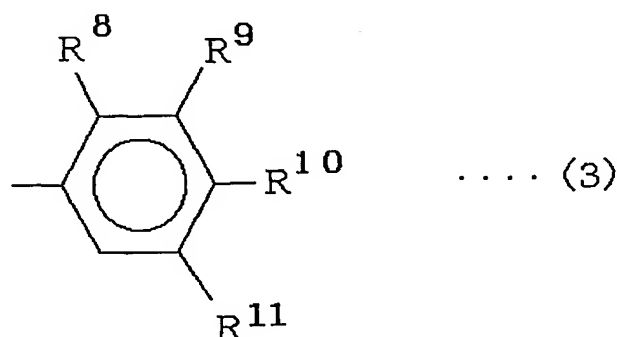


(ただし、式(1)におけるArは、式(2)、(4)及び(5)のいずれかで示される置換基であり、二個のArは同一であっても相違していても良い。R¹は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基を示し、二個のR¹は同一であっても相違していても良い。R¹ᵃは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基を示し、二個のR¹ᵃは同一であっても相違していても良い。)



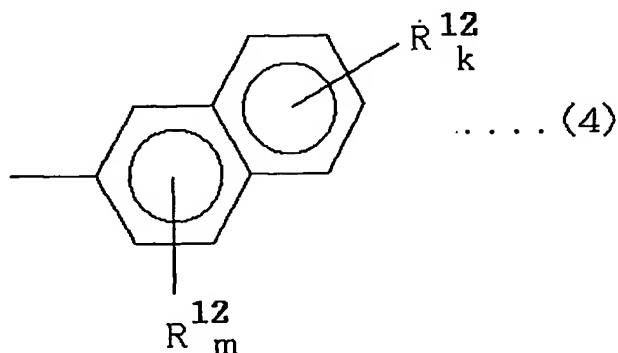
(但し、R²は、単結合又はメチレン基を示す。R³は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシル基、カルボン酸エステル基、又はR⁴と共同して形成される-CF₂-O-CF₂-を示す。R⁴は、水素原子、炭素数1～5

のアルキル基、アルコキシル基、カルボン酸エステル基、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^3 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R^5 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^5 は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシル基、カルボン酸エステル基、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^4 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は式(3)で示される基を示す。 R^6 は、 R^5 が水素原子であるときには水素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシル基、又はカルボン酸エステル基を示し、 R^5 が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。 R^7 は、 R^6 が水素原子であるときには水素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシル基、又はカルボン酸エステル基を示し、 R^6 が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。)

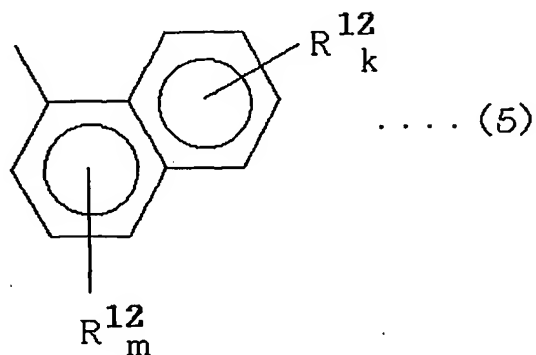


(但し、 R^8 は、水素原子、又は R^9 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^9 は、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^8 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ 、又は R^{10} と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^{10} は、水素原

子、シアノ基、フッ素原子、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基、前記 R^9 と共同して形成される $-CF_2-O-CF_2-$ を示す。 R^{11} は、 R^{10} が水素原子であるときには水素原子又は炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示し、 R^{10} が水素原子以外の基であるときには水素原子を示す。)

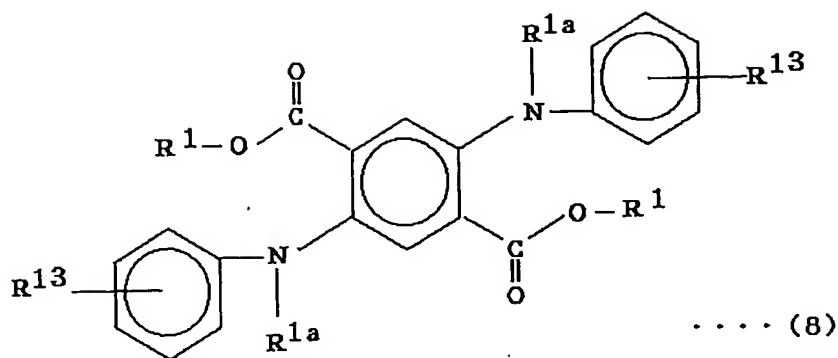


(但し、 R^{12} はフッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 k は1～4の整数を示し、 m は1～3の整数を示す。 m と k との合計個数の R^{12} は同一であっても相違していても良い。)



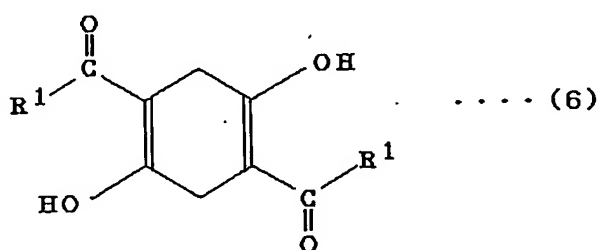
(但し、 R^{12} はフッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。 k は1～4の整数を示し、 m は1～3の整数を示す。 m と k との合計個数の R^{12} は同一であっても相違していても良い。)

2. 式(8)で示されることを特徴とする黄色発光化合物。



(ただし、式(8)における R^1 及び R^{1a} は前記と同じ意味を示す。 R^{13} は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシル基、カルボン酸エステル基、フッ素原子、又は炭素数1～5のフッ素原子含有低級アルキル基を示す。この R^{13} はベンゼン核上に複数個結合していてもよく、複数個の R^{13} は同一であっても相違していてもよい。)

3. 式(6)で示される1, 4-ジヒドロキシ-2, 5-ジ(アセトキシカルボニル)ベンゼンと式(7)で示される芳香族アミノ化合物とを反応させ、得られる脱水生成物をさらに脱水素することを特徴とする前記請求項1又は2に記載の黄色発光化合物の製造方法。



(ただし、式(6)における R^1 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基を示し、二個の R^1 は同一であっても相違していても良い。)

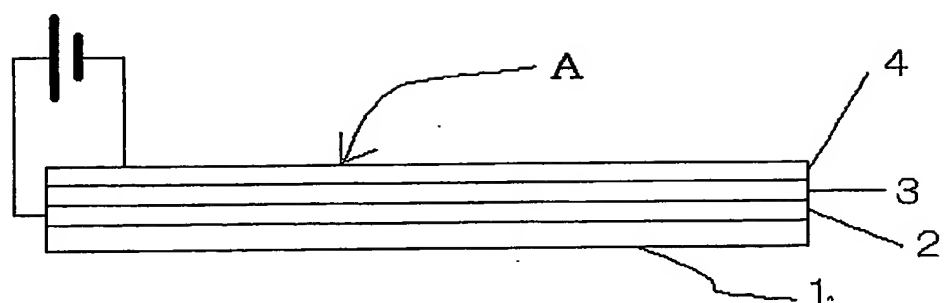


(ただし、式(7)におけるAr、及びR^{1a}は前記請求項1におけるのと同様である。)

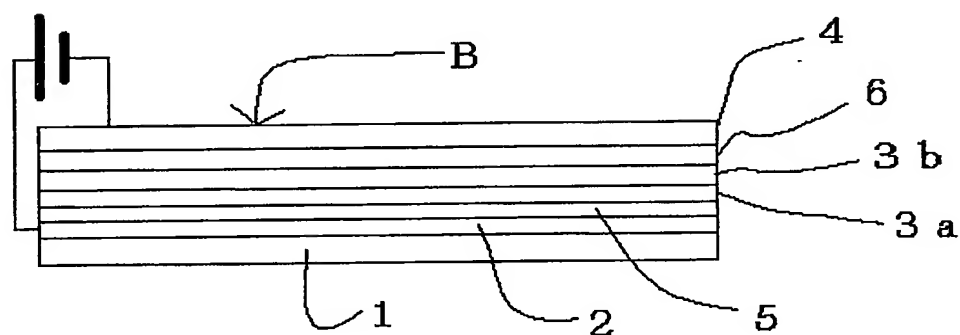
4. 一対の電極間に、前記式(1)又は式(8)で示される黄色発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする黄色発光素子。

5. 一対の電極間に、前記式(1)又は式(8)で示される黄色発光化合物と青色発光化合物とを含有する発光層を設けてなることを特徴とする白色発光素子。

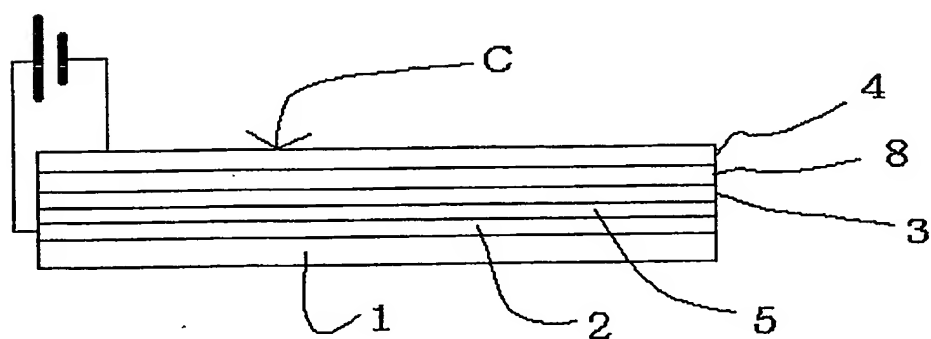
【図1】



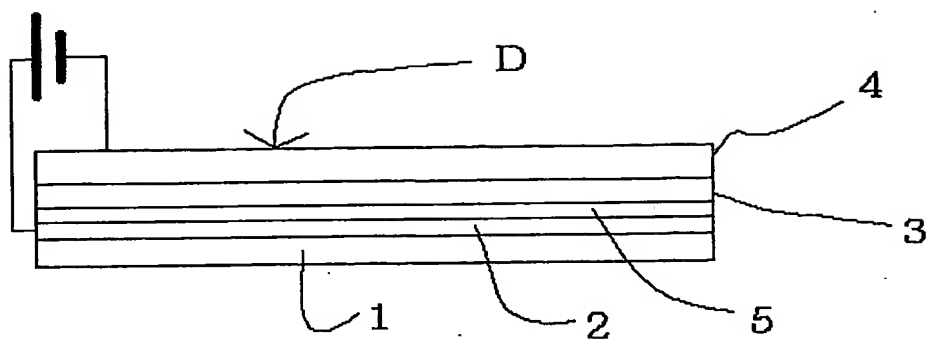
【図2】



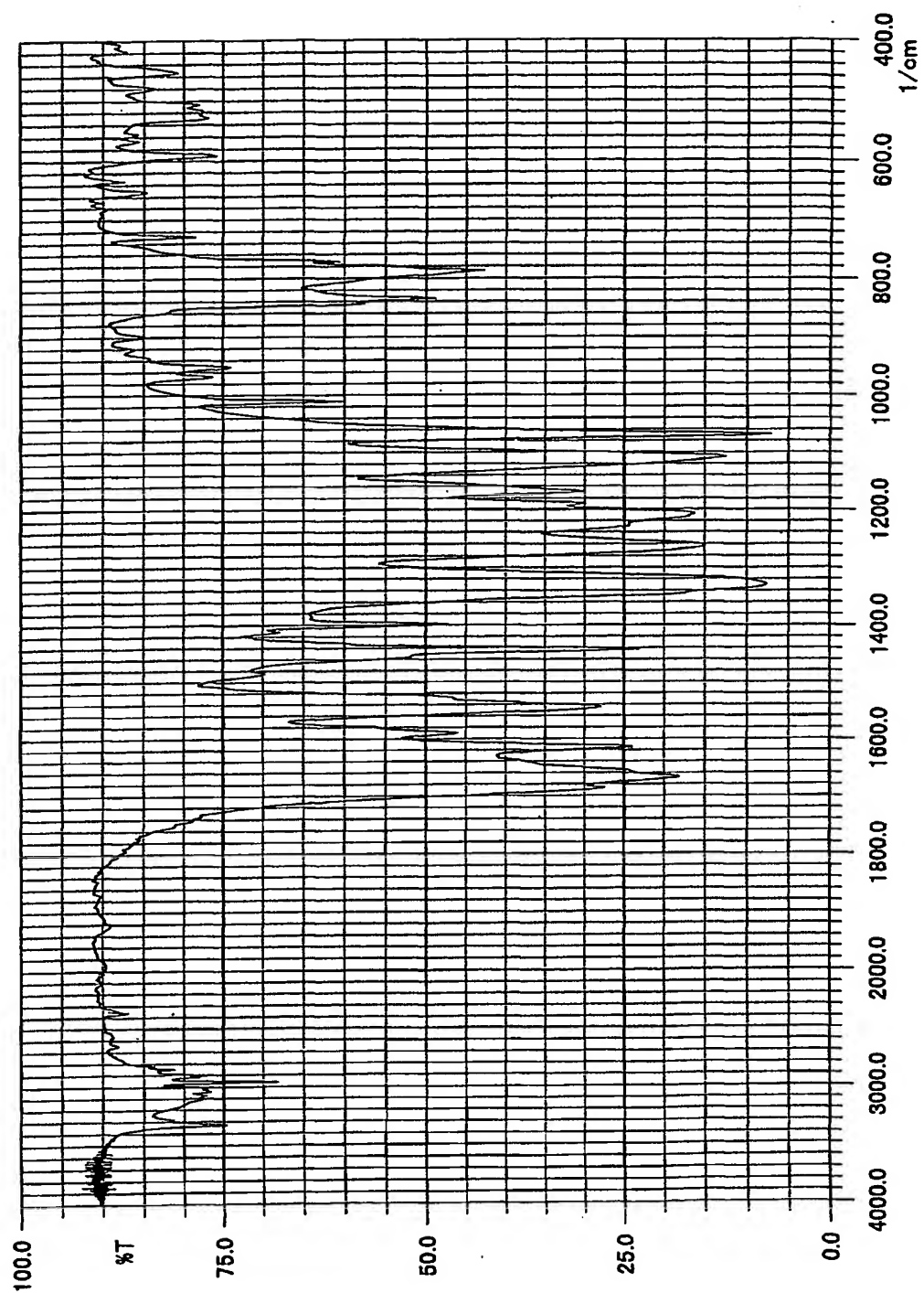
【図3】



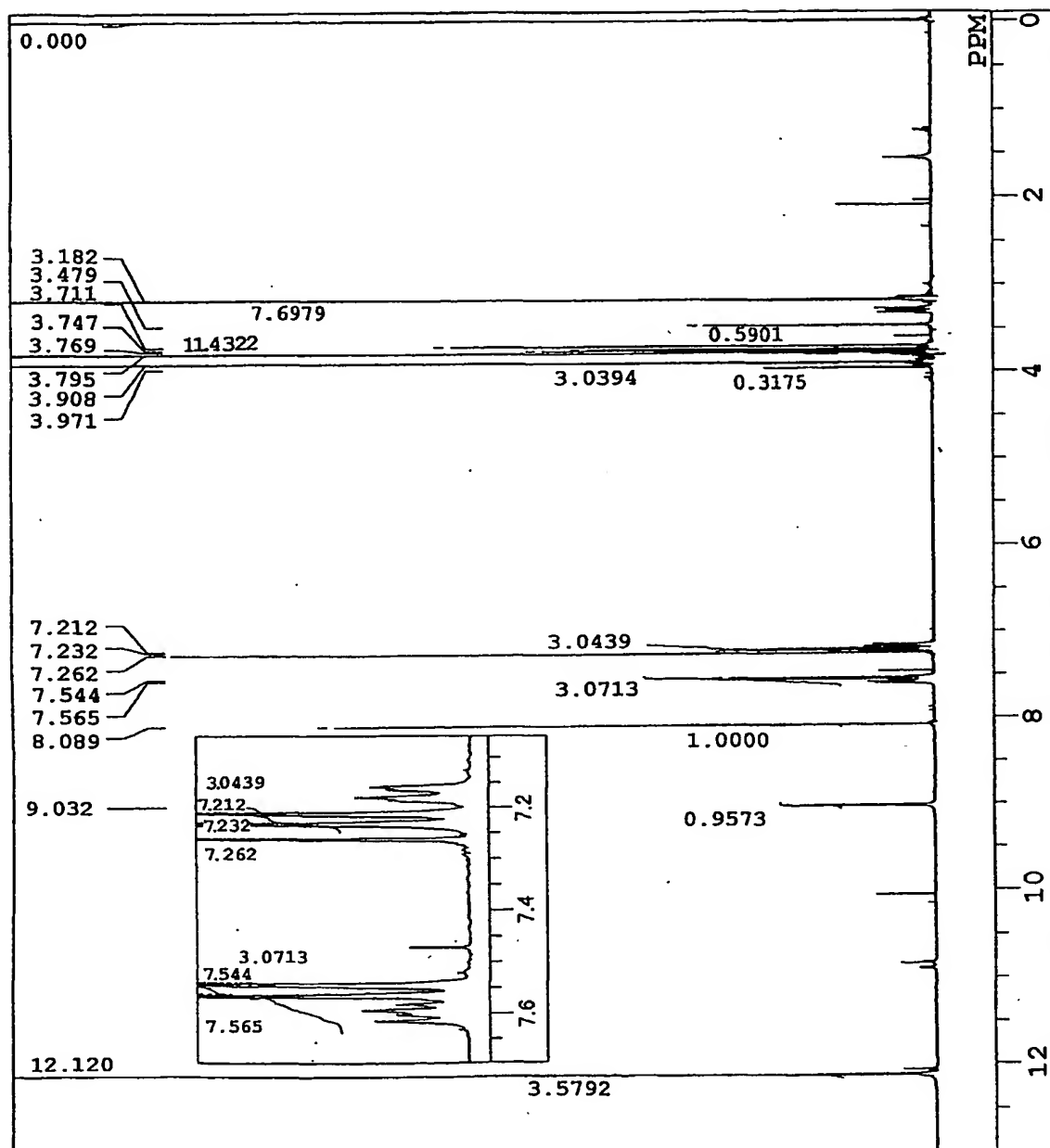
【図 4】



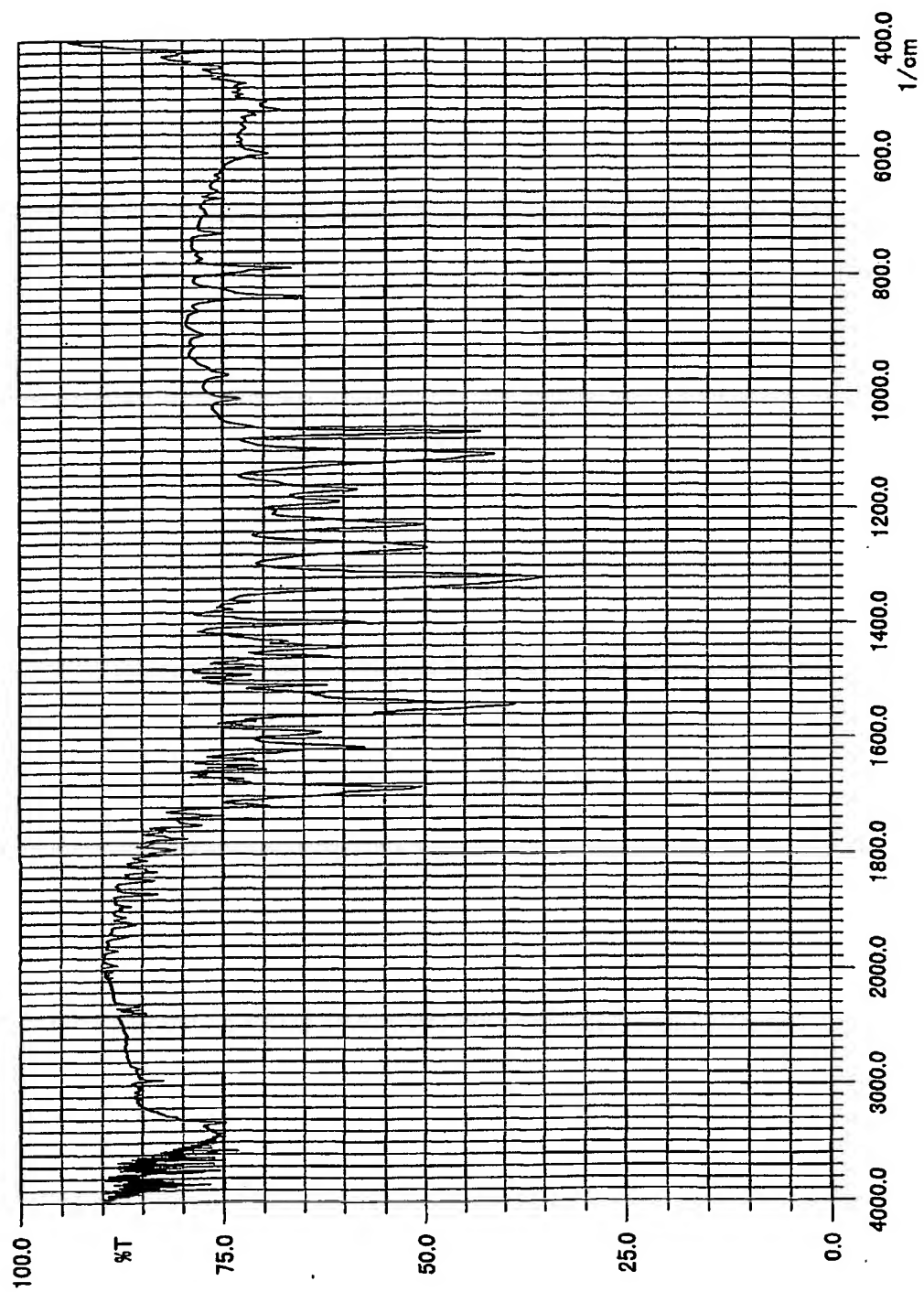
【図 5】



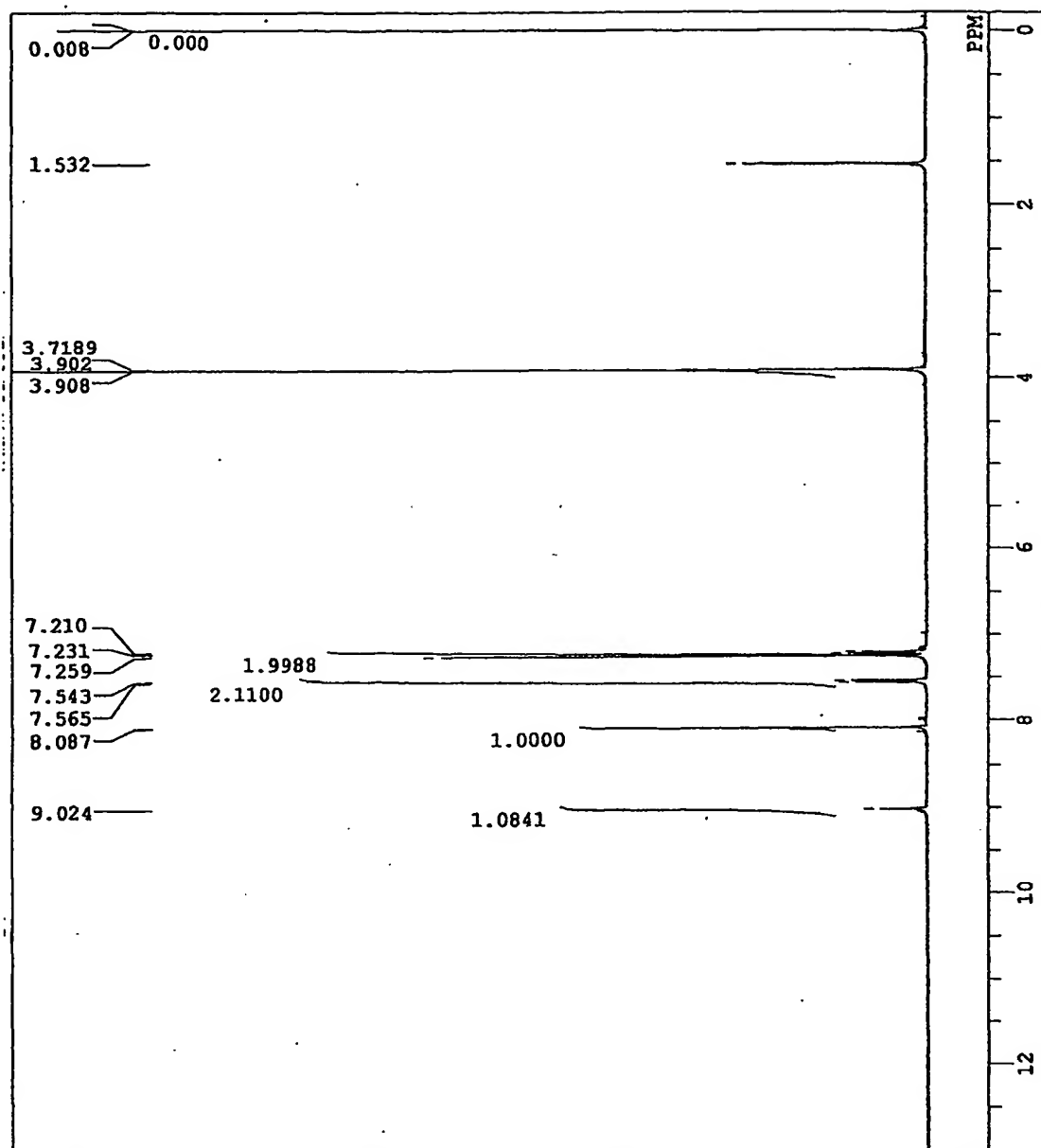
【図6】



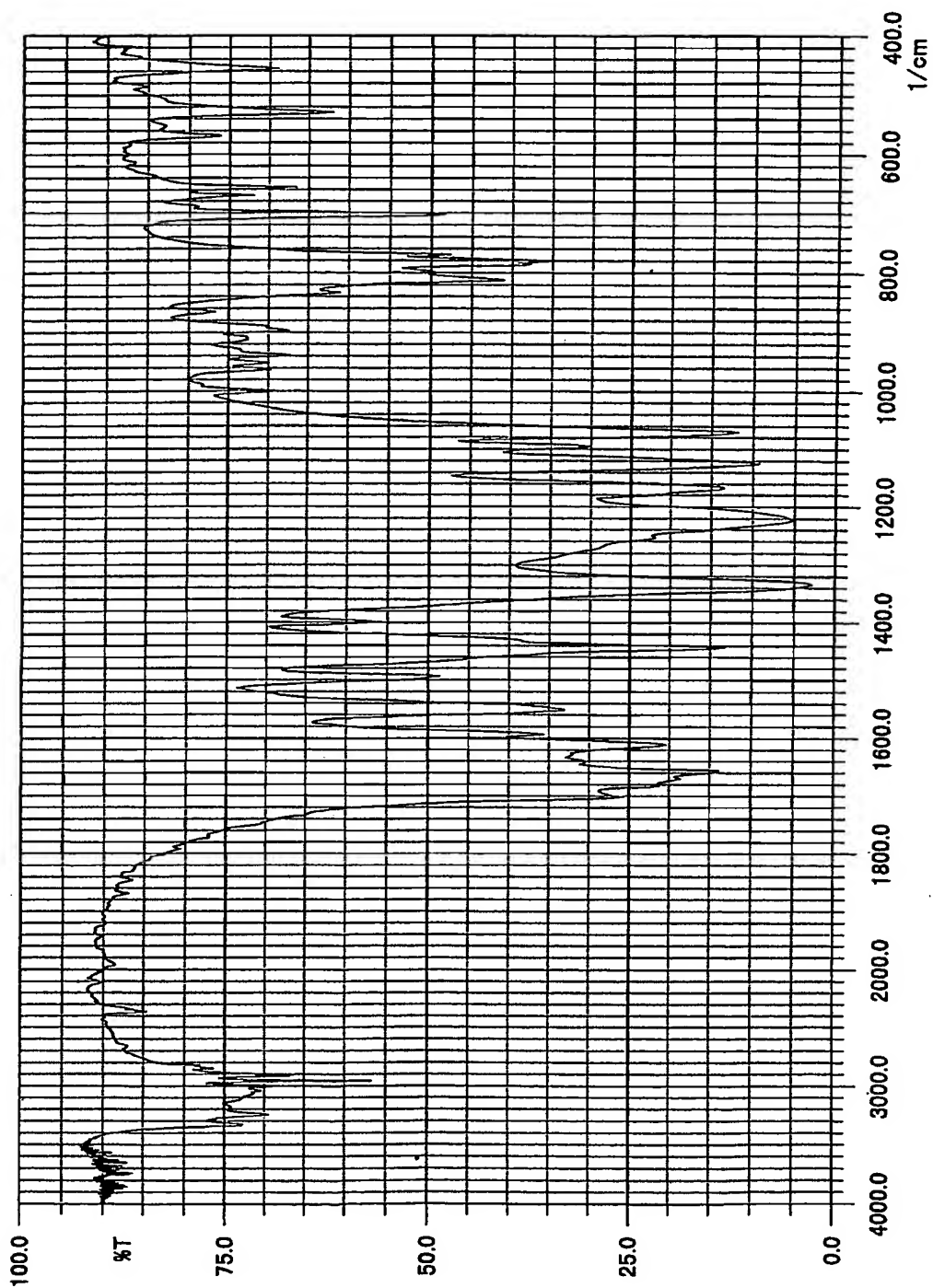
【図 7】



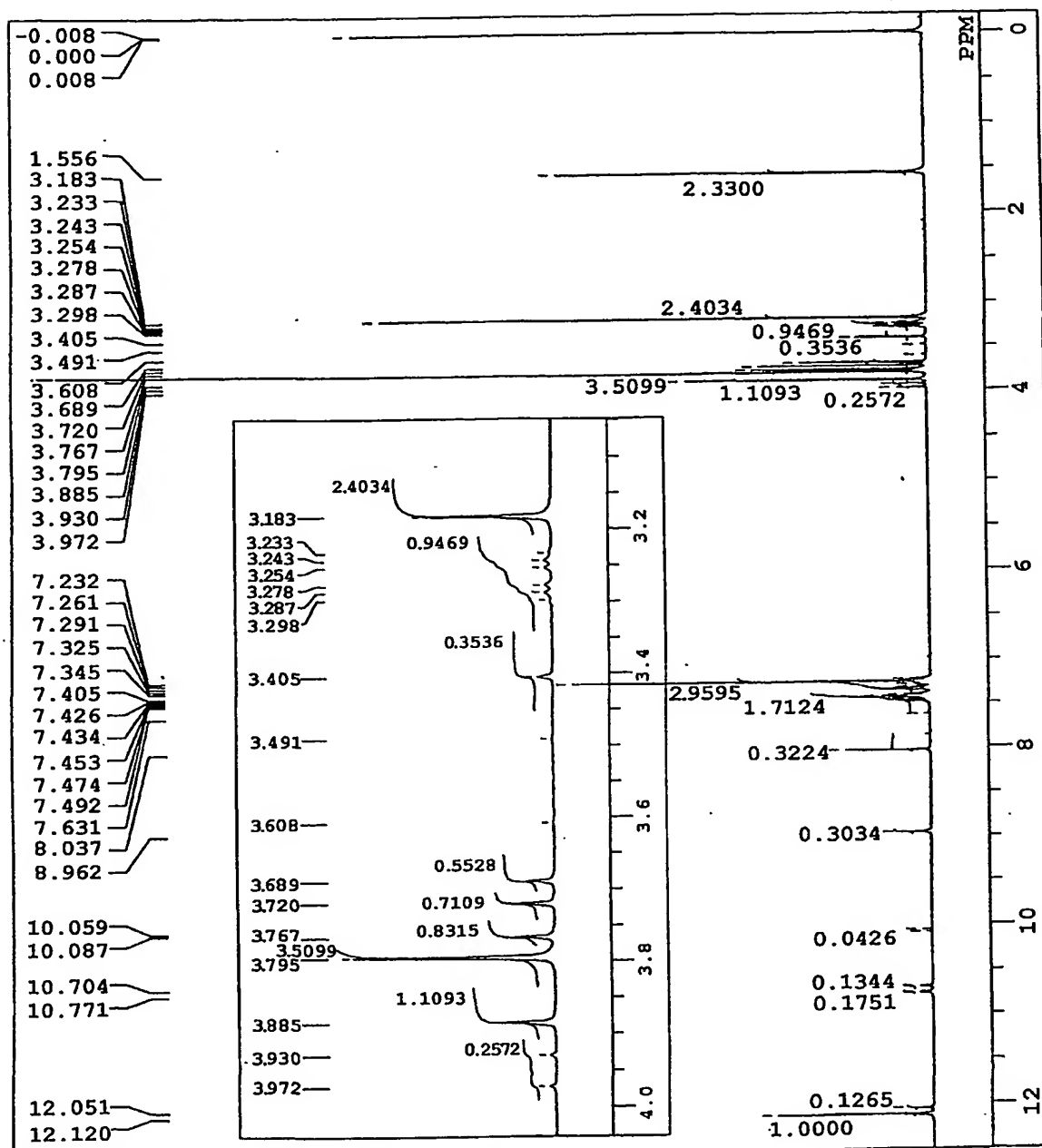
【図 8】



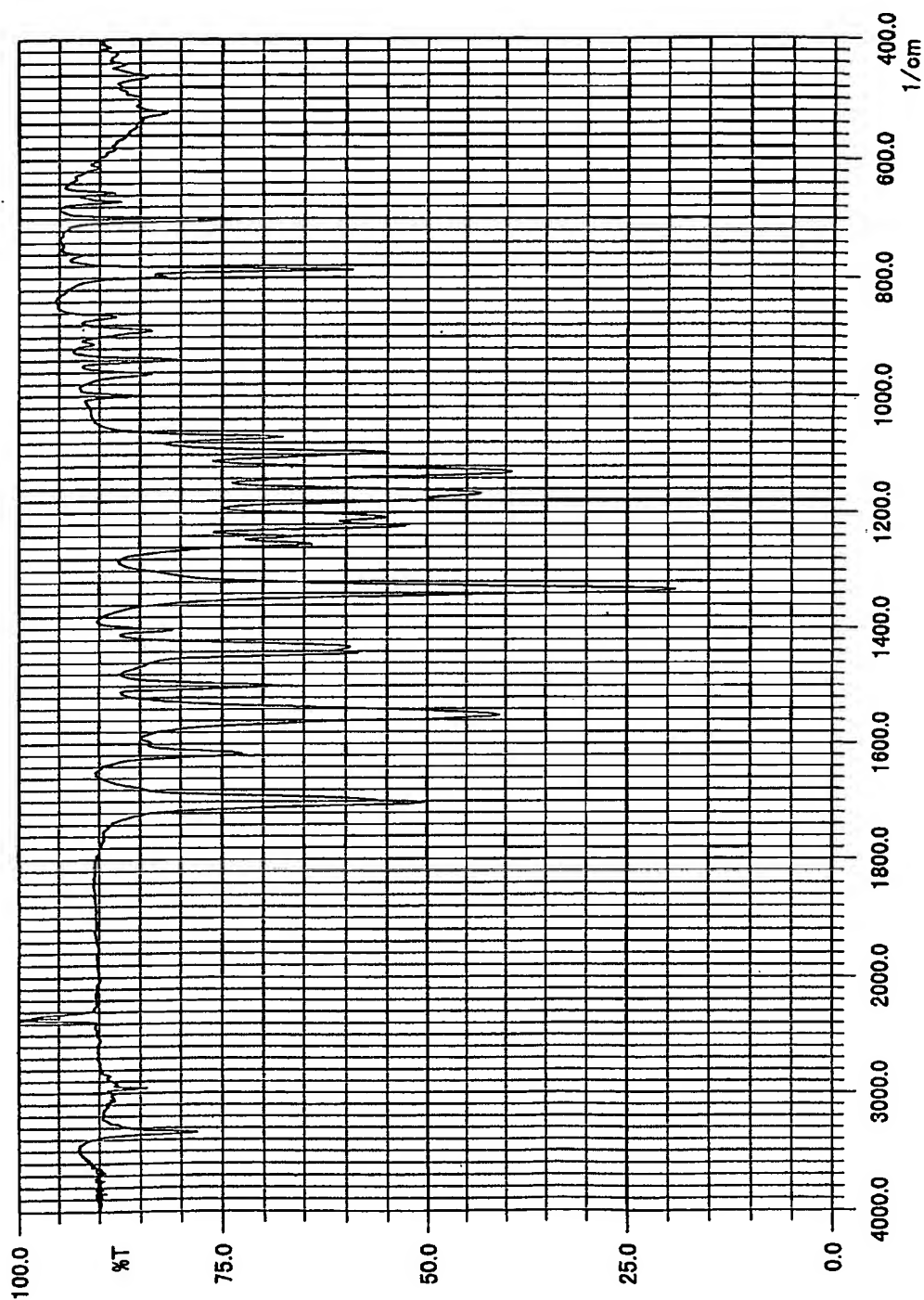
【図 9】



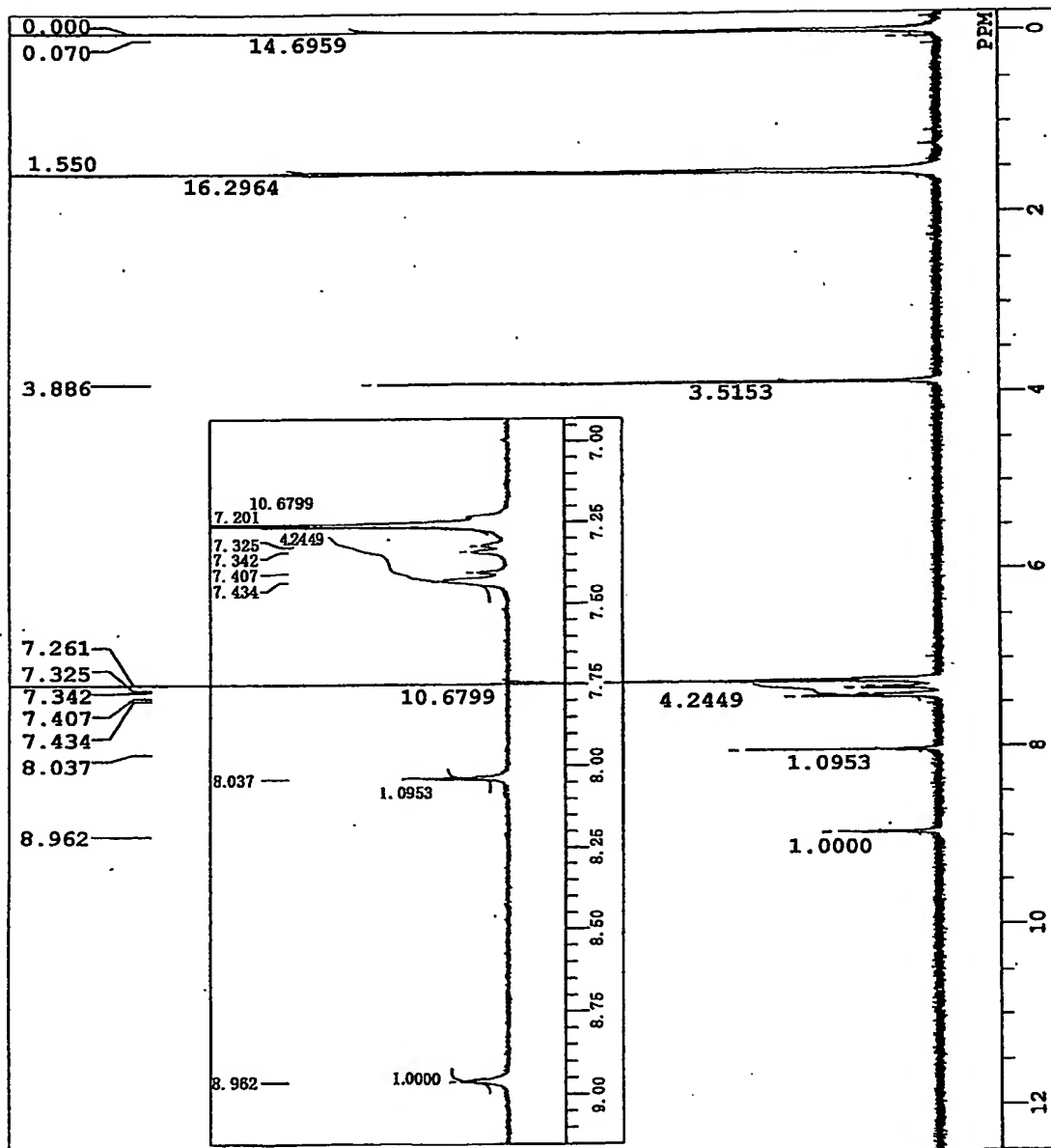
【図10】



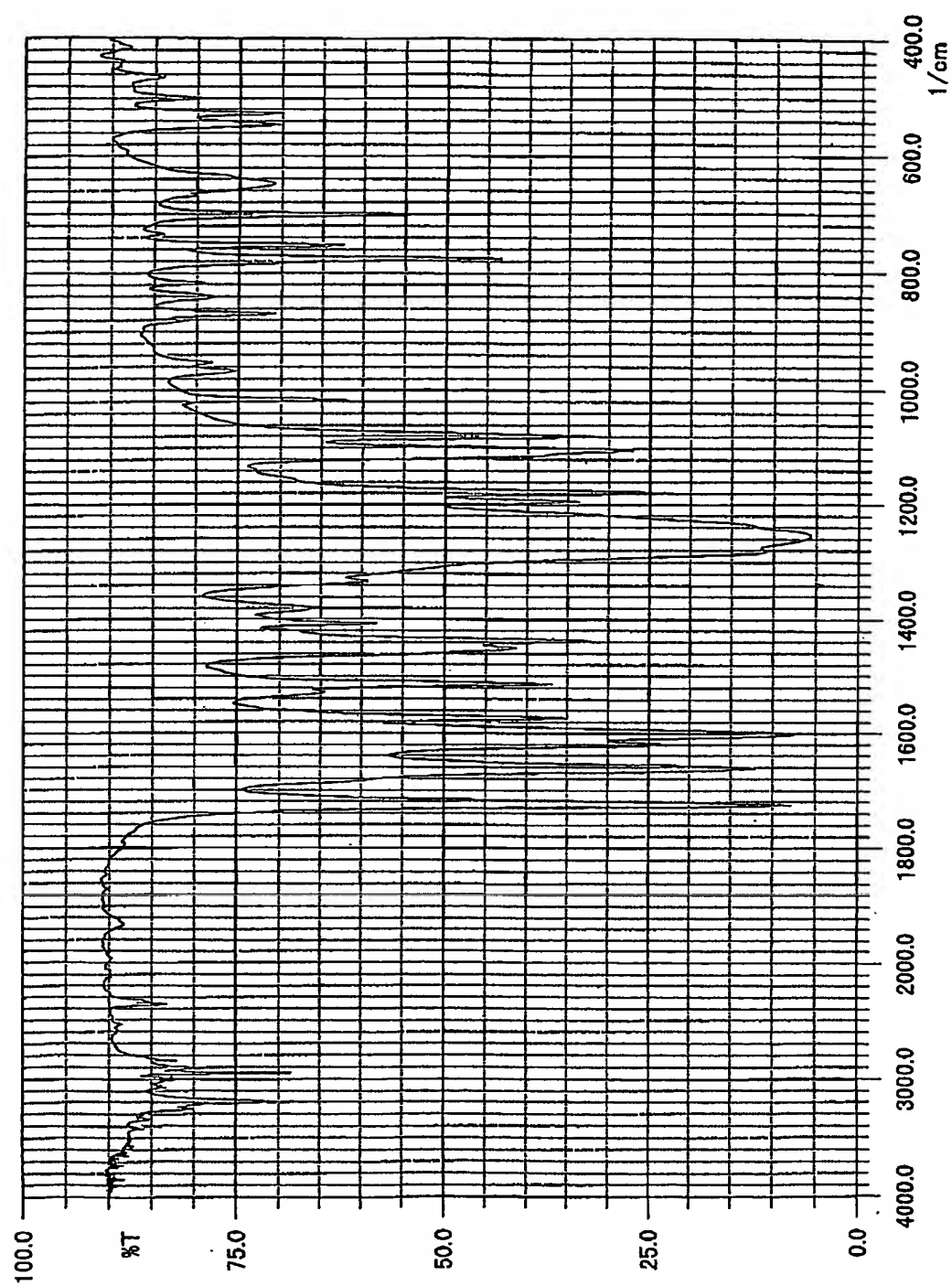
【図 1 1】



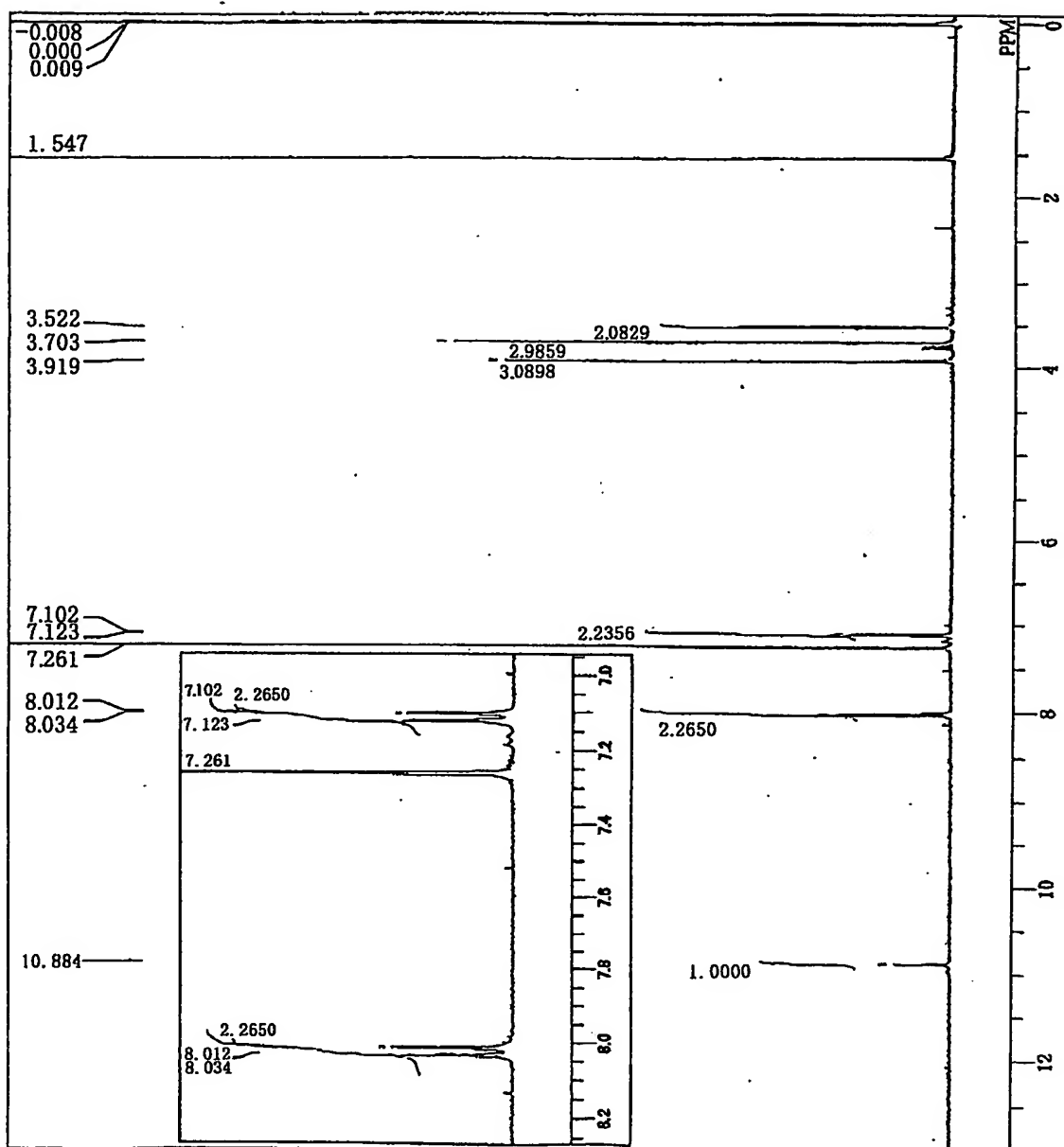
【図12】



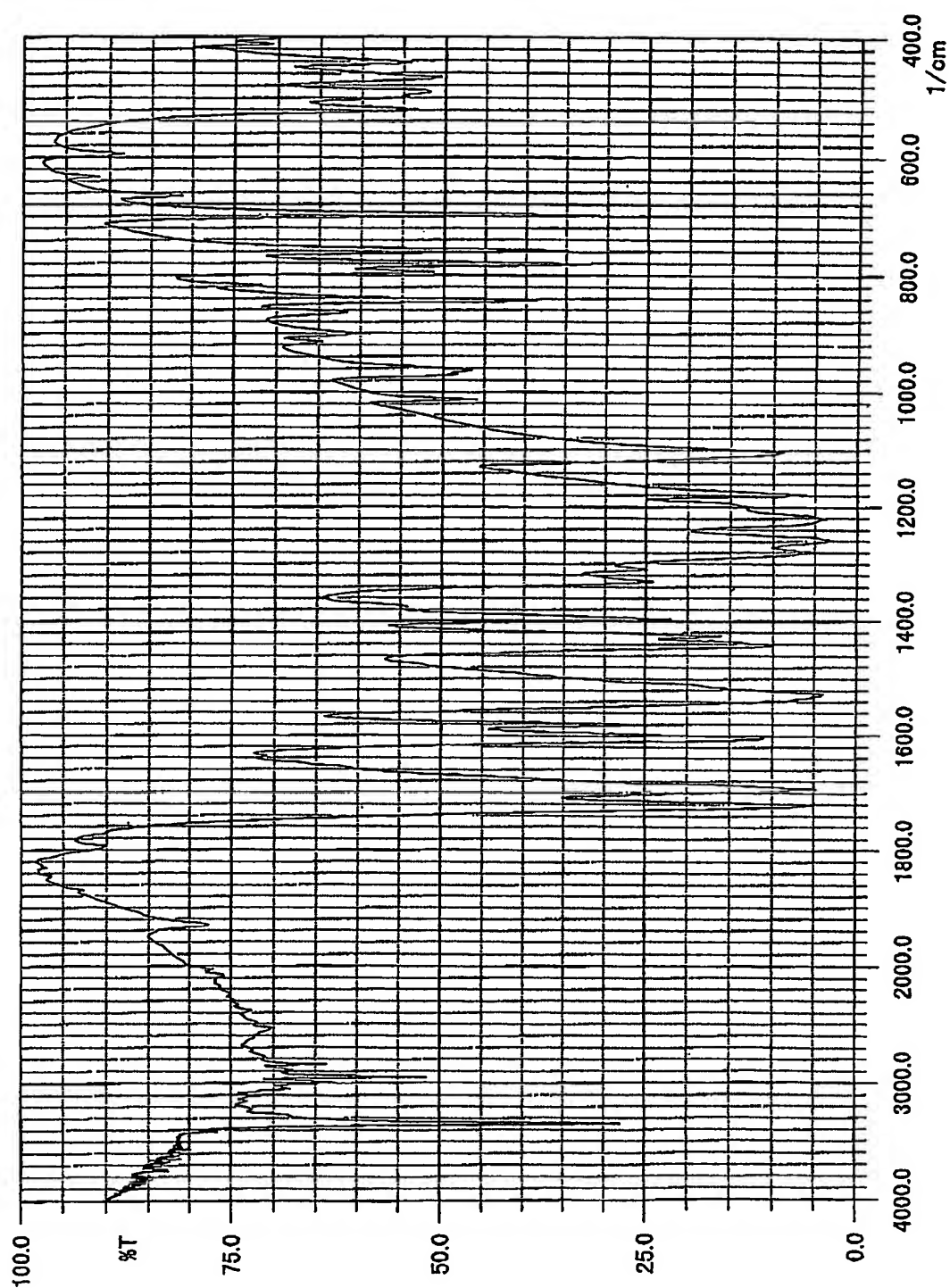
【図 13】



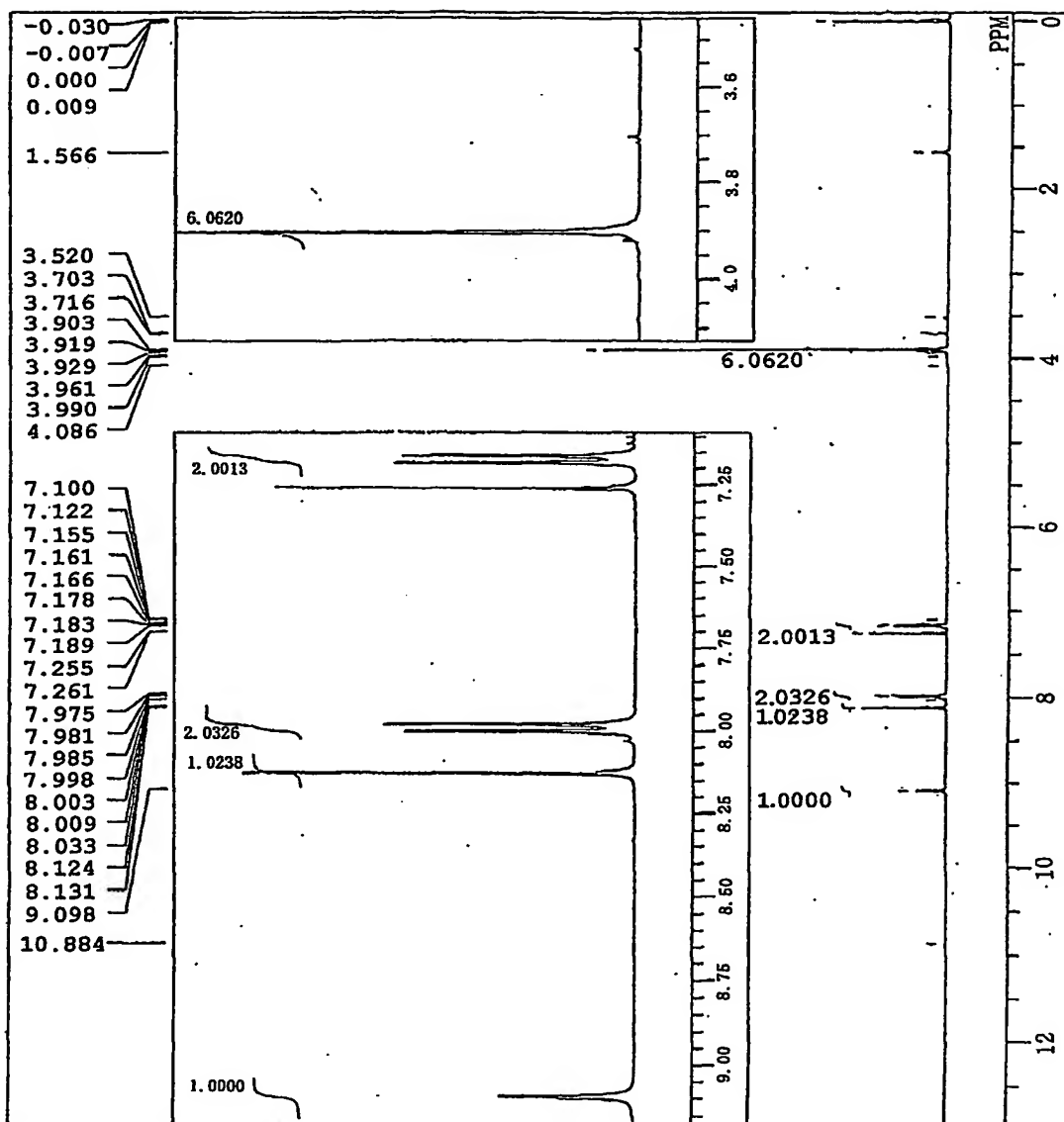
【図 1 4】



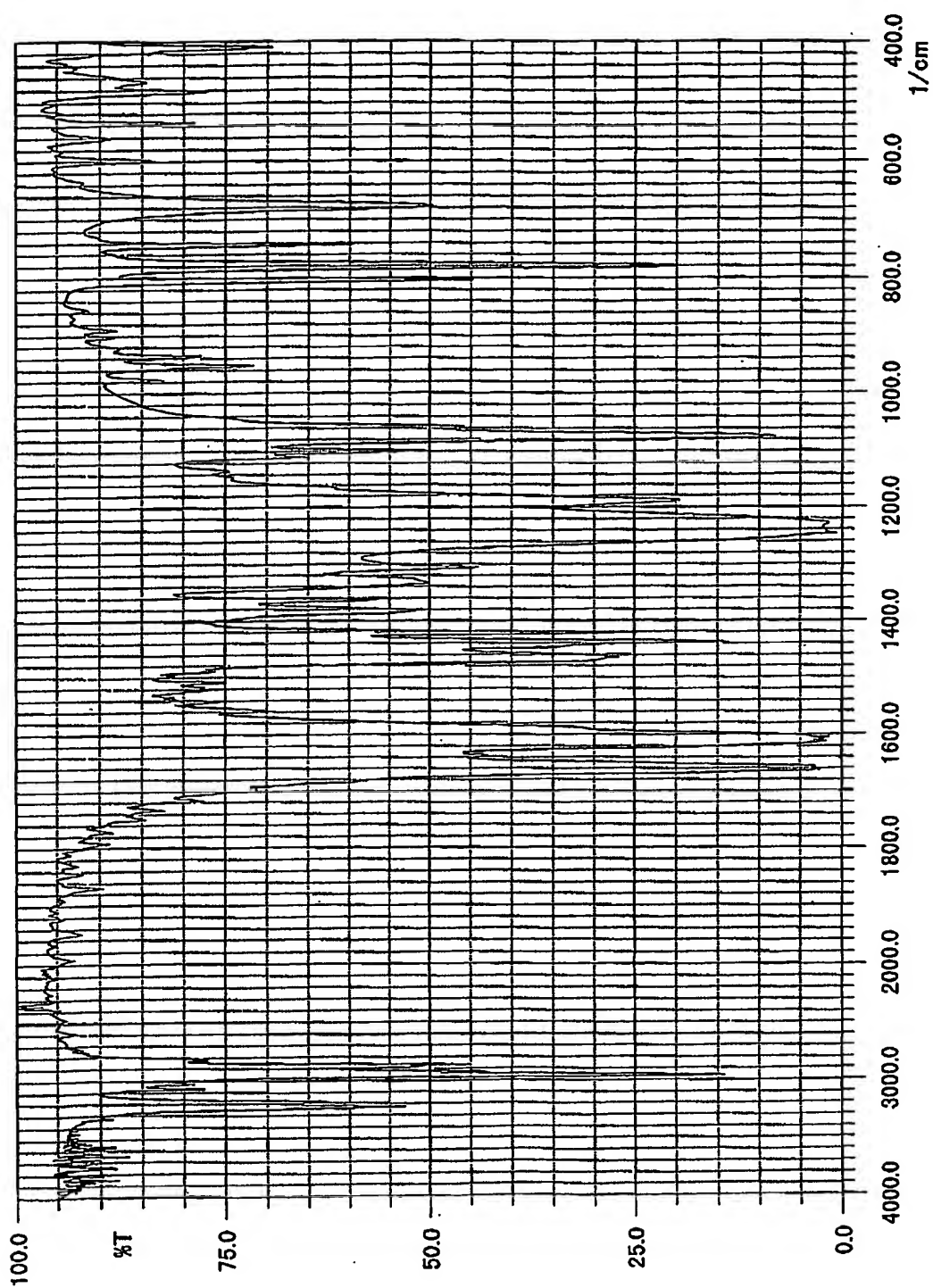
【図 15】



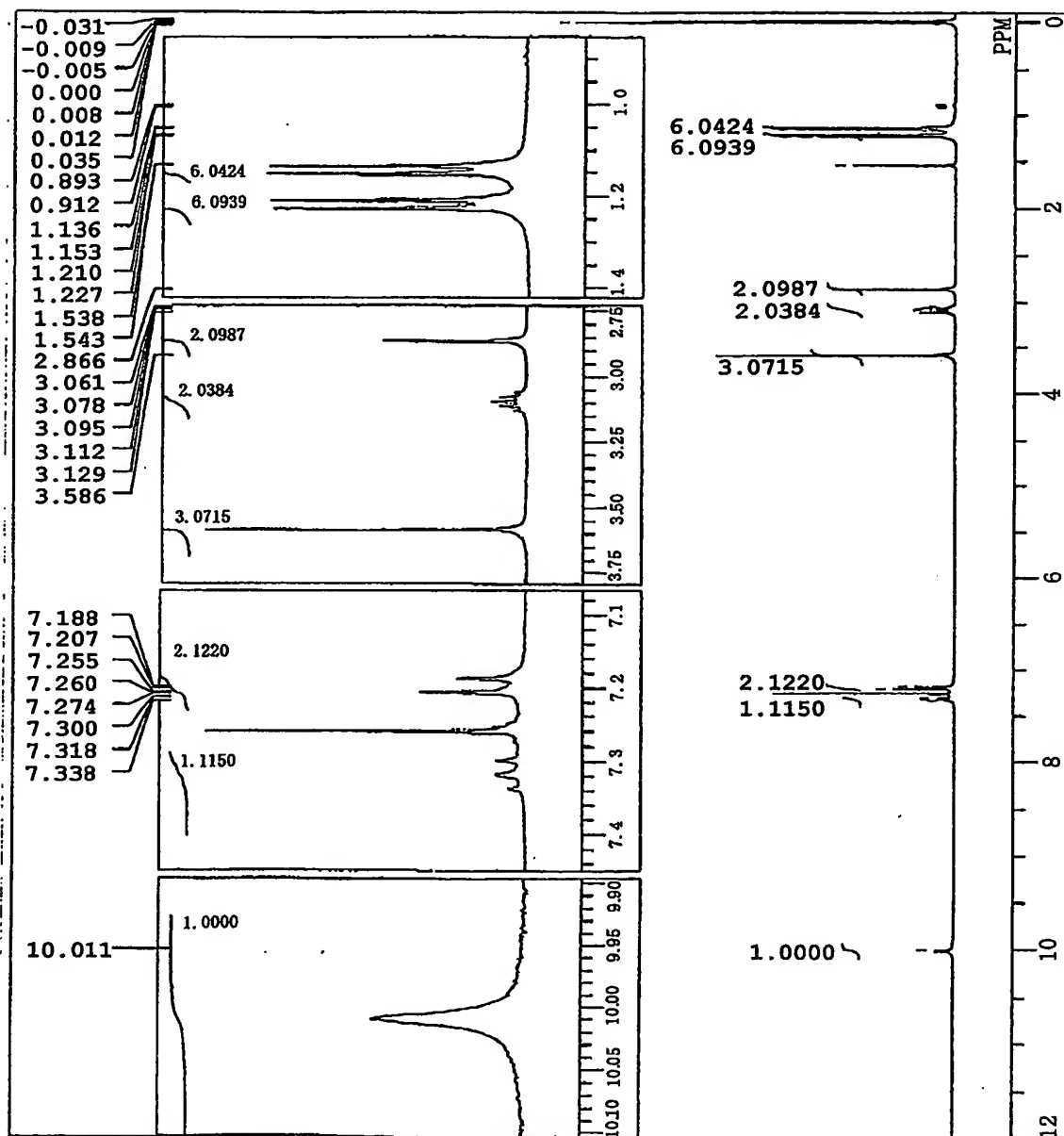
【図16】



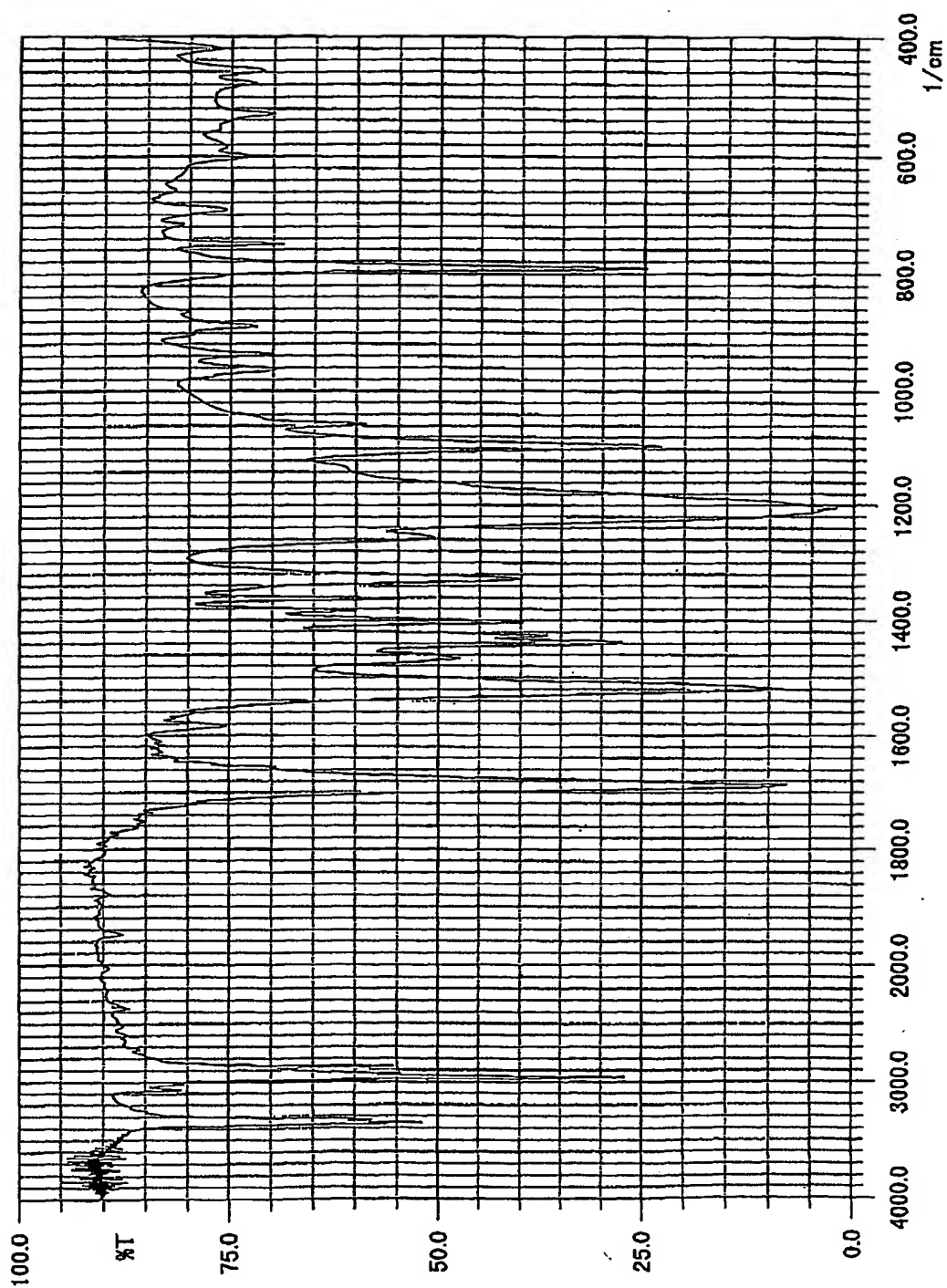
【図 17】



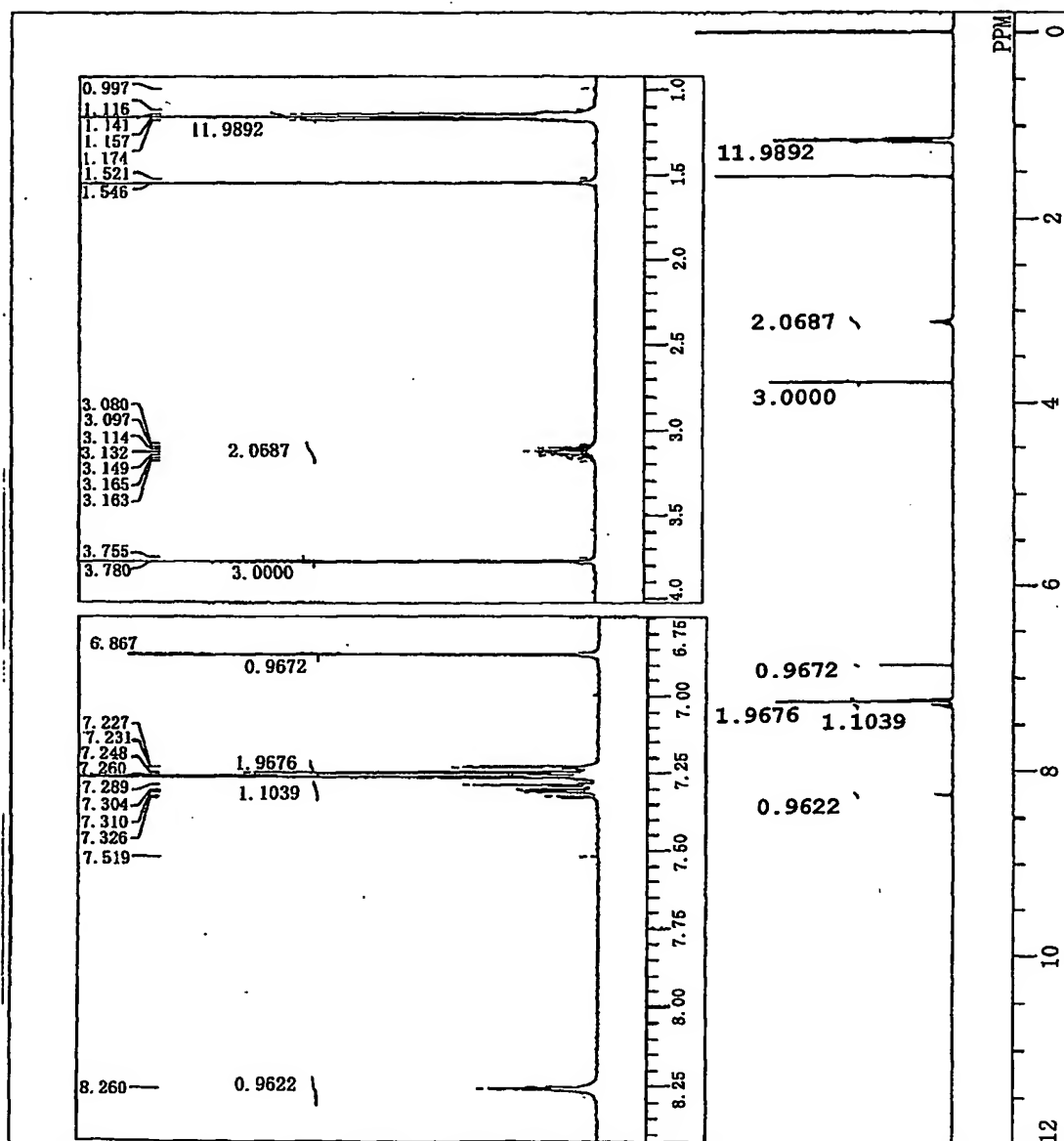
【図18】



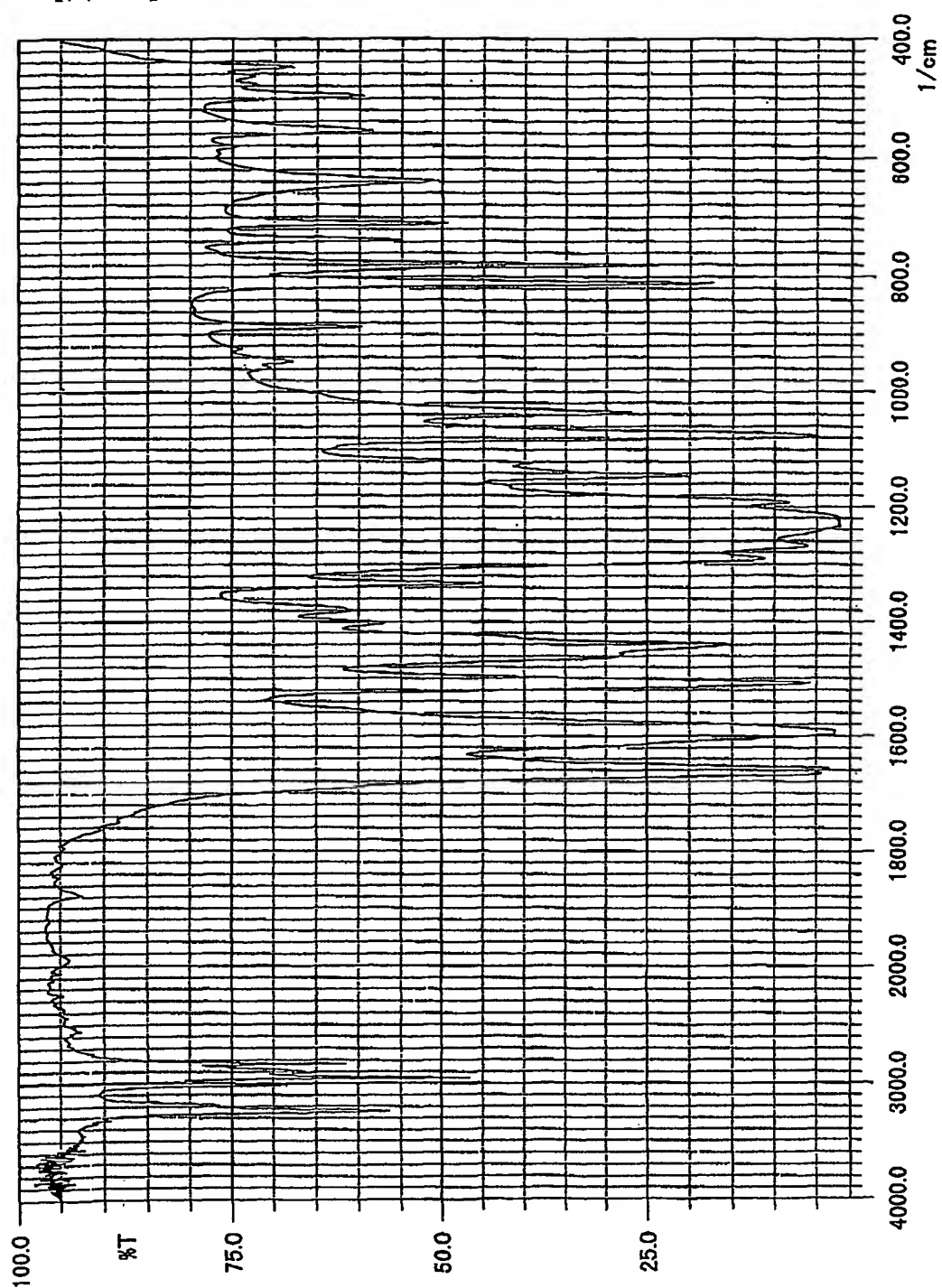
【図19】



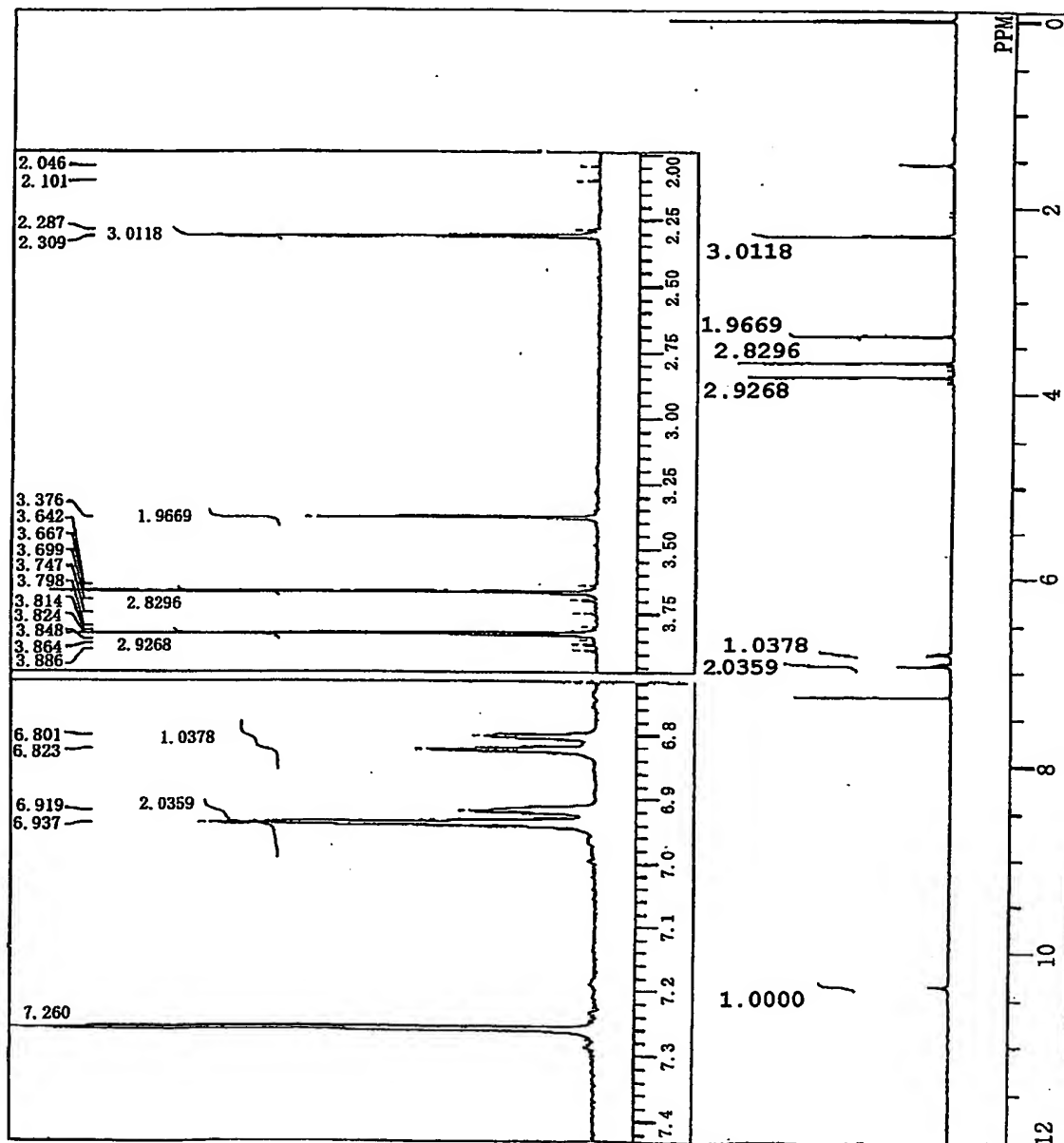
【図 20】



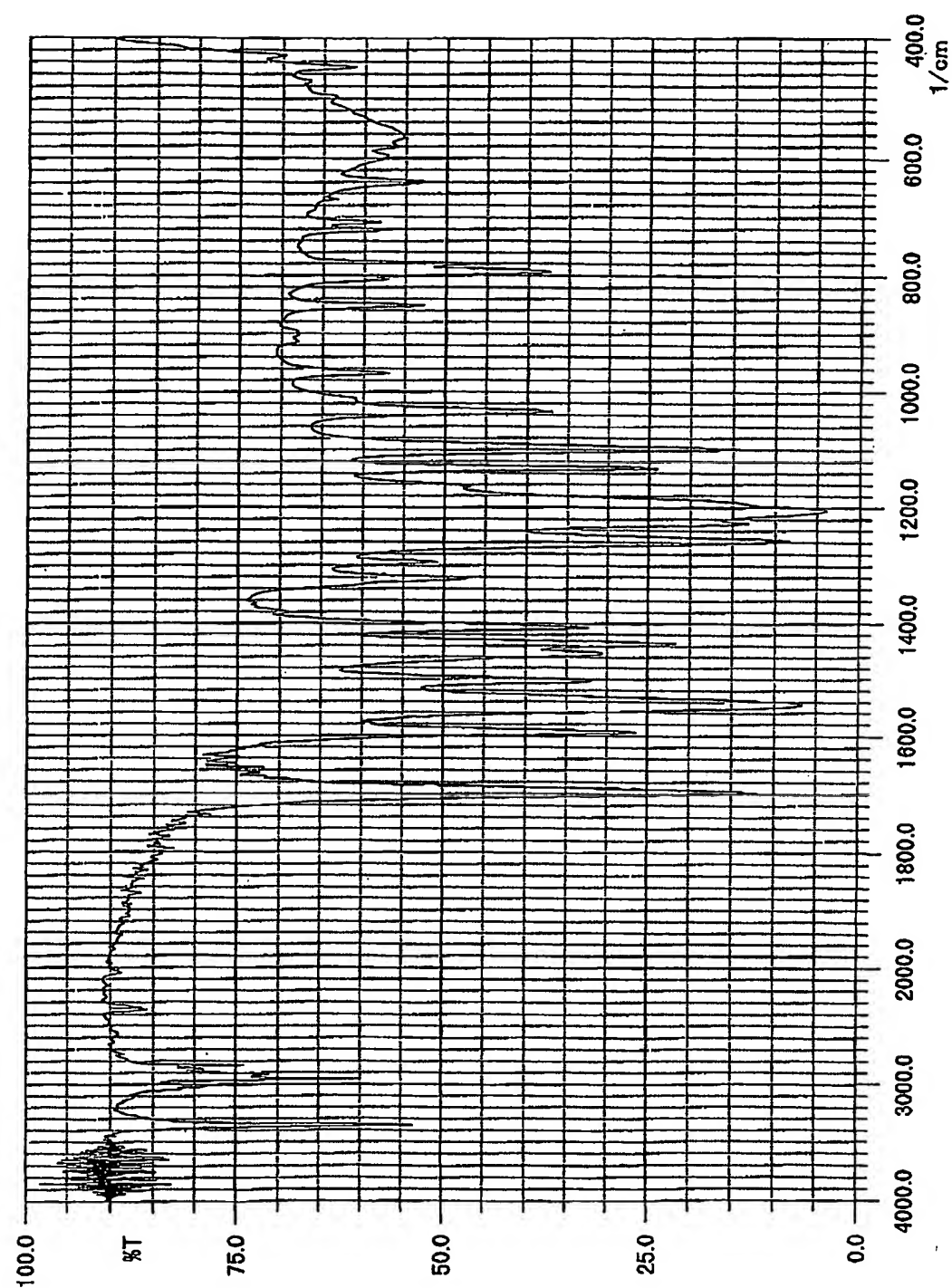
【図 21】



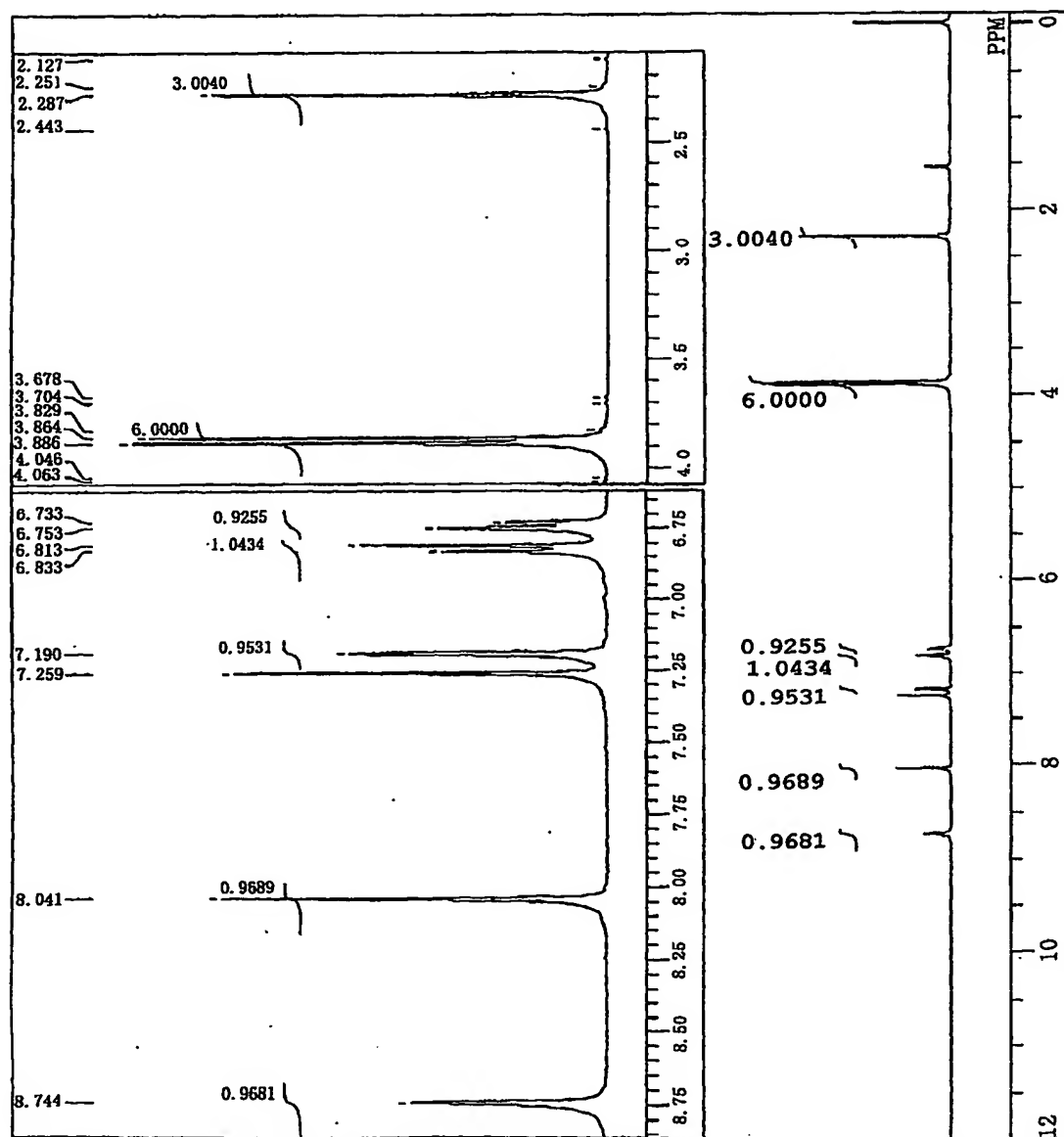
【図 2 2】



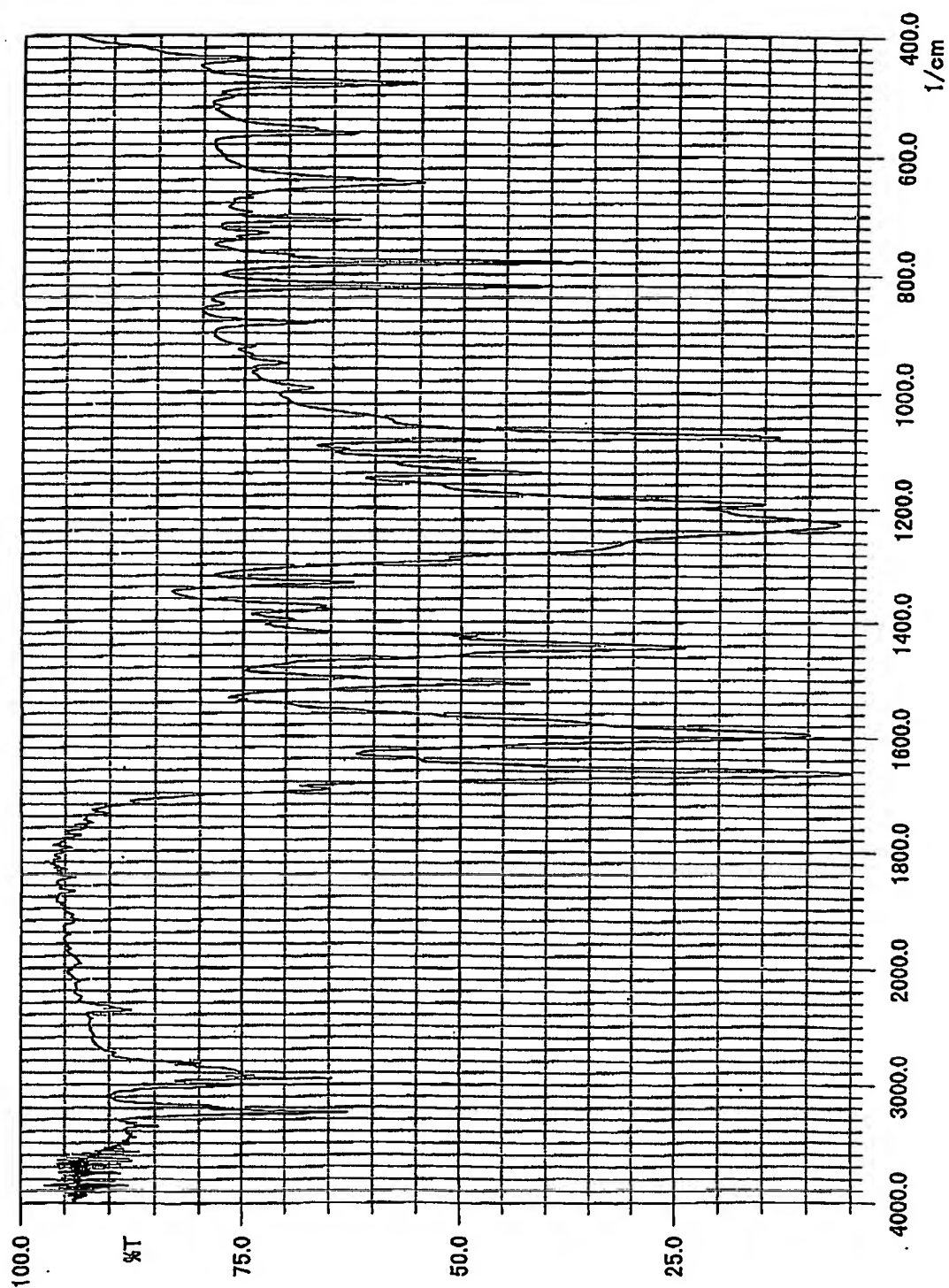
【図 2 3】



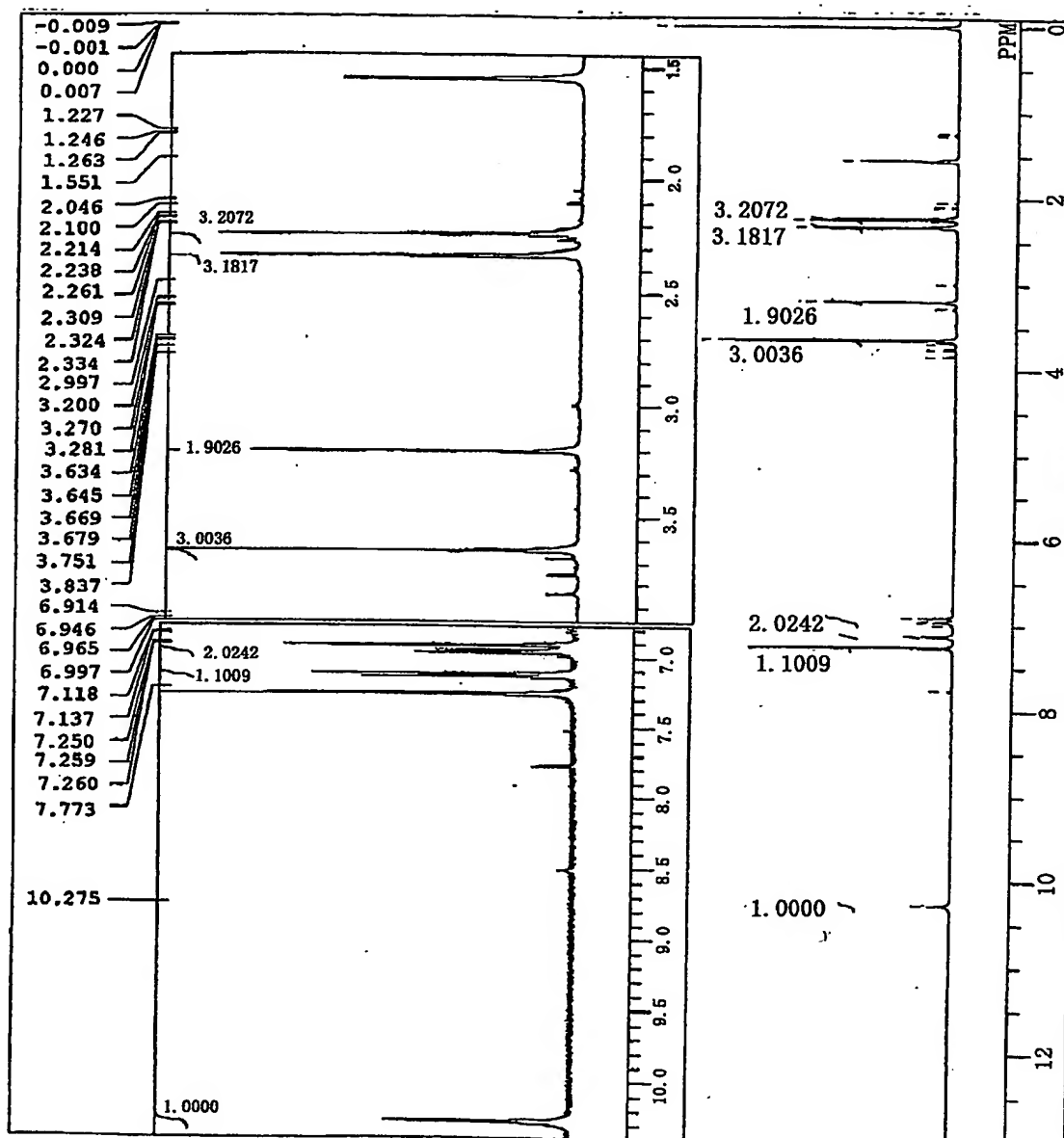
【図 2 4】



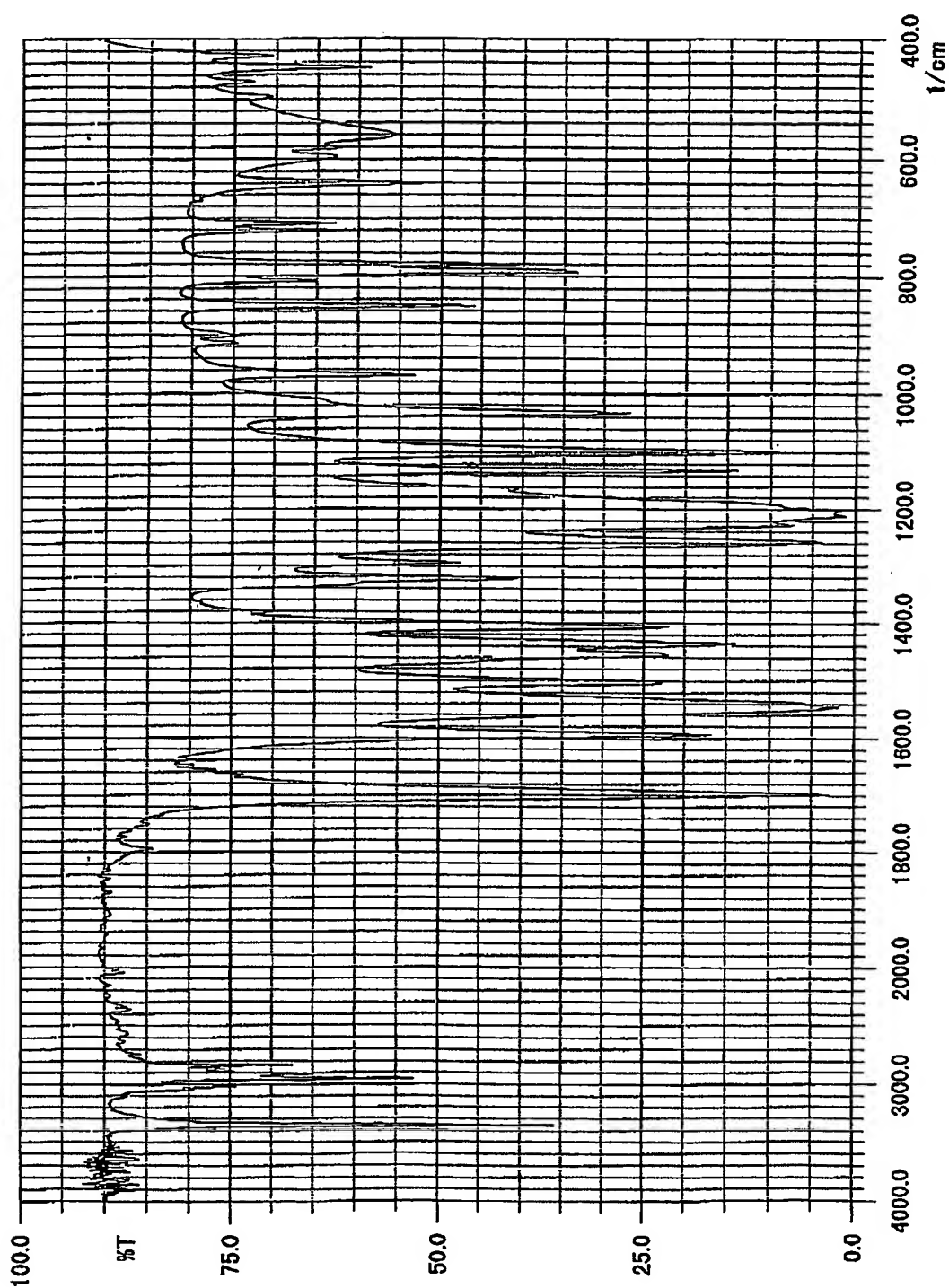
【図 25】

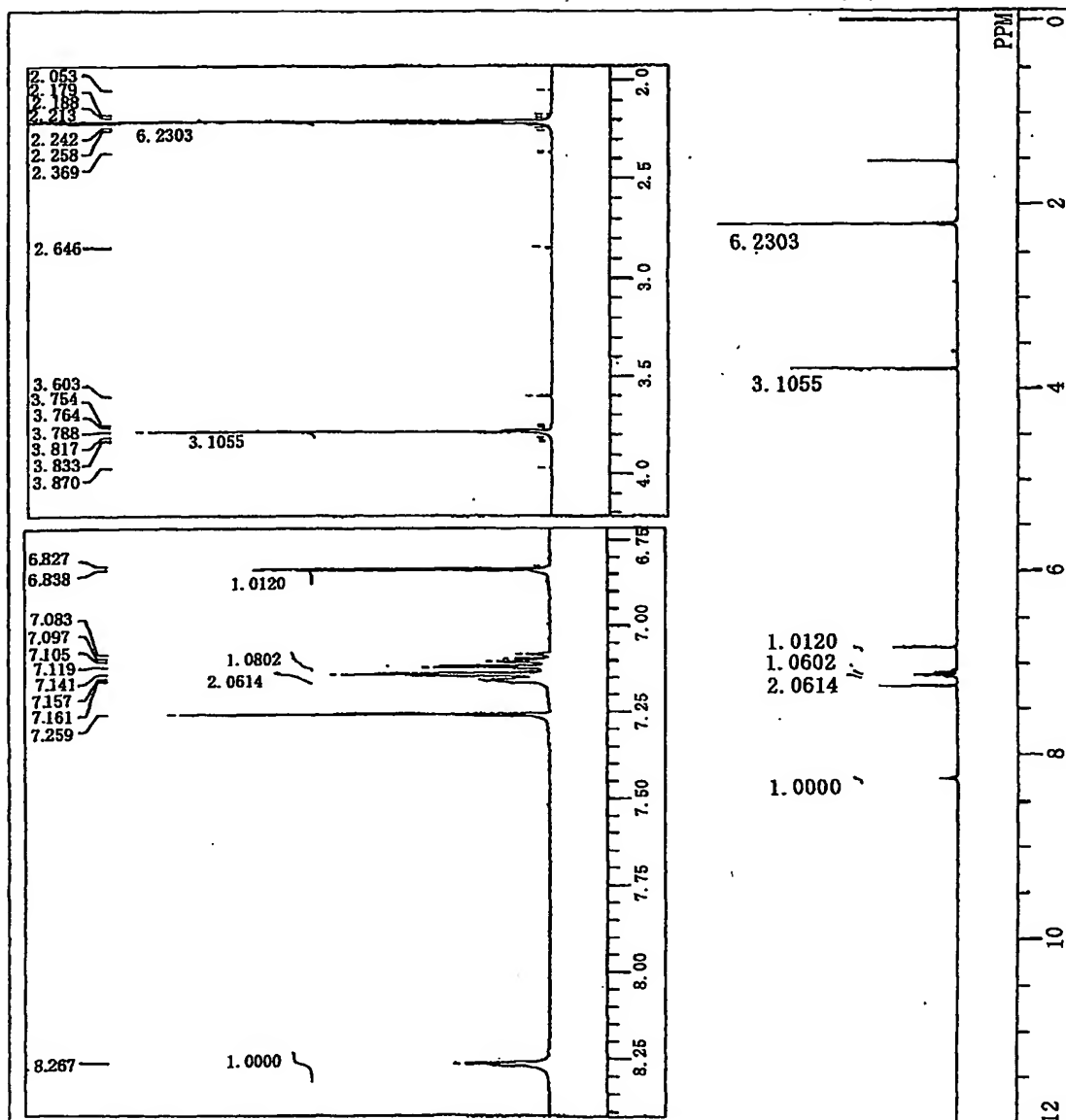


【図 26】



【図 27】



【☒ 28】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C299/66, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C299/66, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	MOORE, J.A. et al., Poly(amine esters) derived from diethyl 1,4-cyclohexanedione-2, 5-dicarboxylate Macromolecules, 1975, Vol.8, No.2, pages 121 to 127, Figs. 1, 4; tables I, II	1, 3 2, 4-5
X A	GB 1499480 A (HOECHST AG.), 01 February, 1978 (01.02.78), & JP 52-39645 A & DE 2542494 A1 Claims; examples	1-2 3-5
X A	GB 961305 A (E.I. DU PONT DENEMOURS AND CO.), 17 June, 1964 (17.06.64), & US 3153667 A Claims; examples	1-2 3-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 June, 2003 (27.06.03)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02142

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	GB 918511 A (CIBA LTD.), 13 February, 1963 (13.02.63), Claims; examples (Family: none)	1-2 3-5
X A	GB 868361 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.), 17 May, 1961 (17.05.61), Claims; examples (Family: none)	1-2 3-5
X A	US 5616779 A (Hoechst AG.), 01 April, 1997 (01.04.97), & JP 6-49009 A & EP 569823 A2 Claims; examples	1-3 4-5
X A	EP 1164178 A1 (EASTMAN KODAK CO.), 19 December, 2001 (19.12.01), & US 6329086 B1 Claims; examples; Scheme 2	1-3 4-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C07C229/66, C09K11/06, H05B33/14		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C07C229/66, C09K11/06, H05B33/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	MOORE, J. A. et al., Poly(amine esters) derived from diethyl 1,4-cyclohexanedione -2,5- dicarboxylate Macromolecules, 1975, Vol.8 No.2, p.121-127 Figure 1,4, Table I,II	1,3 2,4-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	27.06.03	国際調査報告の発送日 15.07.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 本堂 裕司 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 9049

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	GB 1499480 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 1978. 02. 01 & JP 52-39645 A & DE 2542494 A1 CLAIM, EXAMPLE	1-2 3-5
X A	GB 961305 A (E. I. DU PONT DENEMOURS AND COMPANY) 1964. 06. 17 & US 3153667 A CLAIM, EXAMPLE	1-2 3-5
X A	GB 918511 A (CIBA LIMITED) 1963. 02. 13 (ファミリーなし) CLAIM, EXAMPLE	1-2 3-5
X A	GB 868361 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 1961. 05. 17 (ファミリーなし) CLAIM, EXAMPLE	1-2 3-5
X A	US 5616779 A (Hoechst AG) 1997. 04. 01 & JP 6-49009 A & EP 569823 A2 CLAIM, EXAMPLE	1-3 4-5
X A	EP 1164178 A1 (EASTMAN KODAK COMPANY) 2001. 12. 19 & US 6329086 B1 CLAIM, EXAMPLE, Scheme 2	1-3 4-5